

THESE

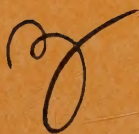
présentée devant l'UNIVERSITE de NANTES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès-SCIENCES

par

Michel GEIER



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES MICROPRECIPITATIONS
SUR LA DUCTILITE A HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES REFRACTAIRES
FER, CHROME, NICKEL

Soutenue le 10 avril 1970 devant la Commission d'Examen

M. DUNOYER Président

M. GOBIN
M. BOUCHY } Examineurs

M. HOCHMANN Membre consultatif

HESE

UNIVERSITY OF MICHIGAN

LIBRARY

DOCTORAL DISSERTATIONS

PHILIP GELER

8

CONSTITUTIONAL AND PHYSIOLOGICAL RESEARCHES
ON THE EFFECTS OF THE VARIOUS SUBSTANCES
ON THE HUMAN BODY

BY PHILIP GELER

PH.D. DISSERTATION

1884

1884

1884

1884

1884

THESE

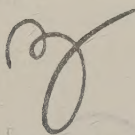
présentée devant l'UNIVERSITE de NANTES

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès-SCIENCES

par

Michel GEIER



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES MICROPRECIPITATIONS
SUR LA DUCTILITE A HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES REFRACTAIRES
FER, CHROME, NICKEL

Soutenue le 10 avril 1970 devant la Commission d'Examen

M. DUNOYER Président

M. GOBIN
M. BOUCHY } Examineurs

M. HOCHMANN Membre consultatif



UNIVERSITE DE NANTES

Président M. KERNEIS Médecine

Vice-Président M. PETRESCO Mathématiques

.....

LISTE DES ENSEIGNANTS DES DISCIPLINES SCIENTIFIQUES

Professeurs

M. BRILLOUET

Mathématiques

M. MOLINARO

«

M. PAUC

«

M. PETRESCO

«

M. RAFFIN

«

M. VIVIER (E.N.S.M.)

«

M. TARDY (E.N.S.M.)

Mécanique

M. RAVILLY (E.N.S.M.)

«

M. AVIGNON

Physique

M. BOULLLOUD

«

M. COLLET

«

M. MINN

«

M. MEZENCEV (E.N.S.M.)

«

M. MOUTON

«

M. DUNOYER

Chimie

M. GRAFF

«

M. PIERI

«

M. QUINIOU

«

M. WOJTKOWIAK

«

Mlle DEBRAU X

Biologie

M. GARRIGUES

«

Mme LE DOUARIN

«

M. LE DOUARIN

«

M. SELLIER

«

M. CAVET

Sciences de la Terre

A mon Maître et Ami,

Monsieur le Professeur GOBIN,
et à tous ceux qui m'ont
accordé leur aide et confiance.

" car il n'est rien à espérer de soi
mais de la seule merveilleuse col-
laboration de l'un à travers l'autre."

CITADELLE

(chap.XXX)

Saint-Exupéry

Introduction

- but des travaux
- méthodes expérimentales utilisées
- autres études

Chapitre I - Éléments théoriques

- théorie de la soudure
- influences de

Avec ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur DUNOYER, Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de l'Université de Nantes, pour avoir bien voulu accepter d'être Président de mon Jury.

Chapitre II

- description de l'essai
- caractéristiques de l'essai

En témoignage d'amitié à Monsieur BOUCHY, Directeur de l'Institut Universitaire de Technologie de Nantes, qui m'a prodigué ses conseils de métallurgiste averti.

Chapitre III - Caractéristiques des alliages

- généralités
- caractéristiques
- influences de
- conclusions

Avec mes remerciements à Monsieur HOCHMANN Directeur du Centre de Recherches d'Unieux de la Société CREUSOT-LOIRE, qui a bien voulu, après m'avoir apporté conseil et aide depuis plusieurs années, accepter d'être Membre de mon Jury à titre consultatif.

Chapitre IV

- techniques utilisées
- examen structural à l'œil nu
- examen structural à haute magnification
- détermination de la température de fusion des alliages
- conclusion générale

Chapitre V - Polymérisation et réactions électrochimiques

Chapitre VI - Détermination d'origine des éléments traces

- introduction
- analyse des précipités à la microscopie de contraste
- analyse par microspectrométrie à fluorescence
- conclusions

S O M M A I R E

	pages
<u>Introduction</u>	1
- but des travaux	2
- méthodes expérimentales utilisées	2
- aciers étudiés	3
<u>Chapitre I - Rappels théoriques</u>	7
- théorie de la solidification appliquée à la soudure	7
- influence de la structure sur la fissuration	20
<u>Chapitre II - Détermination de l'indice de fissuration</u>	26
- choix et description de l'essai	26
- aciers étudiés	27
- résultats obtenus. Indice de fissilité	36
- aspect des fissures	40
- conclusions - interprétation	43
<u>Chapitre III - Caractéristiques mécaniques à température élevée</u>	48
- généralités	48
- détermination de la ductilité dynamique	49
- résistance et ductilité statiques	66
- conclusions	70
<u>Chapitre IV - Etude des eutectiques ségrégés</u>	73
- techniques utilisées	73
- examen structural à l'ambiante	73
- examen structural à haute température	92
- détermination de la température de fusion des eutectiques	108
- conclusion générale	121
<u>Chapitre V - Sclérométrie et résistance électrique</u>	123
<u>Chapitre VI - Détermination qualitative des éléments ségrégés</u>	132
- introduction	132
- analyse des précipités à la microsonde de Castaing	132
- analyse par spectrofluorescence X	148
- conclusions	162

<u>Chapitre VII - Mise au point d'une séparation électrolytique des carbures de chrome</u>	pages
	163
- buts	163
- principe de la séparation électrolytique	163
- technique expérimentale	167
- échantillons étudiés	168
- recherche d'un électrolyte	169
- courbes de polarisation des carbures de chrome	178
- conclusions	185
 <u>Chapitre VIII - Identifications des précipités</u>	186
- examens préliminaires sur aiguilles métalliques	186
- extraction des précipités	189
- méthodes expérimentales	190
- échantillons examinés	192
- résultats obtenus	193
- conclusions	220
 <u>Chapitre IX - Conclusion générale</u>	224
- comparaison avec la littérature	224
- synthèse des résultats scientifiques et techniques	231
 Bibliographie	239
Remerciements	246

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DES MICROPRECIPITATIONS
SUR LA DUCTILITE A HAUTE TEMPERATURE D'ALLIAGES REFRACTAIRES,
FER - CHROME - NICKEL



INTRODUCTION

Si, depuis les travaux de PORTEVIN (1), de nombreux chercheurs se sont penchés sur le problème des criques provoquées par l'hétérogénéité mineure au cours de la solidification des lingots d'aciers, beaucoup moins nombreux sont ceux qui ont étudié ce phénomène dans le métal fondu des soudures, non pas à cause de son importance moins grande aux yeux des aciéristes, mais peut être parce qu'une difficulté supplémentaire réside dans le fait qu'il s'agit de micrométallurgie.

SEFERIAN (2) écrit dans " Métallurgie de la Soudure " :

" Les microfissures qui se transforment souvent en fissures de
" la zone fondue du métal d'apport des soudures sous l'effet
" des tensions ou le jeu des dilatations et retraits se forment,
" en général, à haute température et souvent dans la période de
" solidification."

I - BUT DES TRAVAUX

Les aciers austénitiques fortement alliés au chrome et au nickel sont sensibles au phénomène de fissuration à chaud en cours de solidification ou de forgeage.

Pour la nuance à 25% de chrome et 20% de nickel nous nous sommes proposés :

- d'élucider le mécanisme et les causes des ruptures à température élevée,
- d'évaluer l'influence sur le processus de fissuration à chaud d'additions progressives de certains éléments nocifs :
 - silicium
 - carbone
 - niobium
- si possible d'en déduire une plage de compositions pour lesquelles l'acier 25% Cr- 20% Ni reste ductile aux températures élevées.

Ces travaux font suite et complètent une précédente étude (3) limitée à la seule influence du silicium.

II - METHODES EXPERIMENTALES UTILISEES

Les buts que nous nous étions fixés ont déterminé les méthodes expérimentales de recherches.

S'agissant d'un problème de solidification, de fissuration, de ductilité à chaud, nous avons été conduits à :

- déterminer la sensibilité à la fissuration des diverses nuances par des essais de solidification de cordons de soudure bridés
- relier la fissilité à la ductilité de l'acier à haute température par des essais de traction lente et de traction rapide à chaud.

Pensant que les baisses de ductilité obtenues pour certaines nuances étaient dues à la liquation de micro-eutectiques ségrégés nous avons recherché ces agrégats par microscopie optique et électronique. Puis, par des essais de microscopie sous vide en platine chauffante, nous avons observé leur fusion.

Une analyse thermique différentielle est venue compléter ces observations en déterminant la température de fusion des microagrégats eutectiques ségrégés, les températures de liquidus et de solidus de la matrice austénitique.

Dès lors nous avons dû rechercher la nature des eutectiques tant par des méthodes qualitatives, telles que l'analyse à la microsonde de CASTAING ou la spectrofluorescence X sur des extractions de précipités que par les méthodes d'identification des phases que sont : la diffraction de RX ou la microdiffraction électronique.

Nous avons essayé plusieurs méthodes d'extraction de précipités et tout particulièrement l'extraction par dissolution de la matrice à potentiel contrôlé dans une cellule de KOCH-SUNDERMANN.

Des mesures de variation de dureté ou de résistivité des aciers ont aussi été exécutées dans le but de déterminer le taux d'élément d'addition pour lequel apparaissent les eutectiques

III - ACIERS ETUDIES

Les aciers étudiés, qui serviront de référence tout au long des pages qui suivent, sont présentés aux tableaux ci-après avec les résultats d'analyses chimiques.

Il s'agit de lots d'aciers déposés par soudure à l'arc par fusion d'électrodes basiques enrobées.

Dans chacun des groupes définis par les tableaux ci-après indiqués, toutes les électrodes de soudage ont été fabriquées à partir d'un même lot de fil d'acier.

Afin d'obtenir les diverses nuances étudiées, ces électrodes ont été recouvertes d'un enrobage basique ; l'introduction des éléments d'addition a été faite à l'aide de ferro-silicium, ferro-niobium ou carbone graphitique (pur à 99%) dans l'enrobage.

Pour tous les lots d'un même groupe, les ingrédients de l'enrobage étaient identiques, et les opérations de préparation de la pâte les mêmes.

Les analyses correspondent à des dépôts sur moule AFNOR, définis par la norme suivant projet PR A81-304.

Les éléments invariables ont été maintenus aussi constants que possible, et les éléments nuisibles (soufre et phosphore) ont été limités aux faibles teneurs habituelles des fabricants d'électrodes.

Les dépôts peuvent se grouper en cinq familles.

3,1 - DEPOTS A TENEUR EN SILICIUM VARIABLE

Ces aciers représentent 10 lots, dont la teneur varie de 0,08 à 2,35%. Lots 1 à 10.

3,2 - DEPOTS A TENEUR EN CARBONE VARIABLE

Ces aciers représentent 33 lots, dont la teneur en carbone varie de 0,05% à 0,625%, que l'on peut grouper en :

- lots préliminaires - électrode de 3,2 mm de diamètre *
- lots à faible teneur en silicium Si $\approx$ 0,30%
- lots à teneur moyenne en silicium Si $\approx$ 0,50%
- lots à teneur élevée en silicium Si $\approx$ 0,90%

* remarque: Toutes les autres électrodes utilisées ont 4 mm de diamètre.

3,3 - DEPOTS A TENEUR EN NIOBIUM VARIABLE

3,4 - DEPOTS A TENEUR EN CARBONE ET SILICIUM, tel que

$$\frac{\text{Si}}{\text{C}} = \text{Cte} \approx 2,35$$

3,5 - DEPOTS D'ACIER AUSTENOFERRITIQUE Z 10 CND 20-10-03 Lot n°32

Le détail des résultats d'analyses chimiques sur moule AFNOR est indiqué aux tableaux ci-joints.

ANALYSES DES ACIERS SUR MOULE A.F.N.O.R

dépôts à teneur en silicium variable

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%
1	26,60	20,00	0,08	1,55	0,07	0,011	0,028
2	25,80	19,60	0,15	1,56	0,08	0,007	0,027
3	25,60	21,60	0,17	2,37	0,07	0,010	0,020
4	24,68	20,16	0,30	1,64	0,09	0,010	0,018
5	24,72	20,50	0,30	1,80	0,10	0,008	0,019
6	25,20	20,20	0,48	1,37	0,11	0,012	0,022
7	25,20	19,05	0,58	1,58	0,09	0,008	0,023
8	25,00	20,00	1,00	2,00	0,09	0,010	0,020
9	23,45	19,63	1,21	1,60	0,08	0,008	0,019
10	24,45	18,89	2,35	1,67	0,09	0,009	0,029

dépôts préliminaires à teneur en carbone variable

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%
11	25,40	19,15	0,43	1,95	0,05	0,010	0,020
12	25,14	19,15	0,41	1,86	0,13	0,010	0,020
13	25,14	19,15	0,72	2,10	0,26	0,010	0,020
14	25,04	19,00	0,61	1,91	0,34	0,010	0,020

dépôts à teneur en carbone variable et faible teneur en silicium

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%
15	25,09	20,60	0,18	1,57	0,04	0,011	0,019
4	24,68	20,16	0,30	1,64	0,09	0,010	0,020
5	24,72	20,50	0,30	1,80	0,10	0,008	0,019
16	25,08	20,10	0,30	1,82	0,21	0,008	0,019
17	25,05	20,20	0,30	1,71	0,34	0,008	0,019
18	25,09	20,50	0,30	1,75	0,45	0,008	0,019

dépôts à teneur en carbone variable et teneur moyenne en silicium

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%
19	25,42	20,20	0,51	1,40	0,05	0,010	0,020
6	25,20	20,20	0,48	1,37	0,11	0,010	0,020
20	25,20	20,20	0,53	1,34	0,22	0,010	0,020
21	24,67	20,82	0,51	1,51	0,27	0,010	0,020
22	24,97	20,20	0,54	1,34	0,40	0,010	0,020

dépôts à teneur en carbone variable et teneur élevée en silicium.

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%
23	24,25	19,72	0,82	1,55	0,05	0,010	0,020
24	25,12	19,63	0,91	1,62	0,19	0,010	0,020
25	25,20	19,96	0,91	1,78	0,24	0,010	0,020
26	24,86	20,35	0,84	1,57	0,35	0,010	0,020
27	24,83	19,84	0,94	1,73	0,48	0,010	0,020
28	24,95	20,35	0,94	1,61	0,62	0,010	0,020
41	24,95	20,35	0,94	1,61	0,08	0,010	0,020
42	24,95	20,35	0,94	1,61	0,15	0,010	0,020
43	24,95	20,35	0,94	1,61	0,20	0,010	0,020
44	24,95	20,35	0,94	1,61	0,26	0,010	0,020
45	24,95	20,35	0,94	1,61	0,29	0,010	0,020
46	24,95	20,35	0,94	1,61	0,33	0,010	0,020
47	24,95	20,35	0,94	1,61	0,38	0,010	0,020
48	24,95	20,35	0,94	1,61	0,41	0,010	0,020
49	24,95	20,35	0,94	1,61	0,53	0,010	0,020
28	24,95	20,35	0,94	1,61	0,62	0,010	0,020

Dépôts à teneur en niobium variable

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%	Nb%
29	23,50	21,30	0,50	1,70	0,09	0,017	0,022	0,65
30	23,50	21,30	0,50	1,70	0,09	0,017	0,022	0,93
31	23,50	21,30	0,50	1,70	0,09	0,017	0,022	1,46

Dépôts dont le rapport $\frac{Si}{C} = C^h \approx 2 \text{ à } 2,5$

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%	$\frac{Si}{C}$
35	24,50	20,35	0,72	1,59	0,35	0,010	0,020	2,06
37	24,81	20,16	0,18	1,62	0,09	0,010	0,020	2,08
34	24,77	20,47	0,44	1,53	0,19	0,010	0,020	2,32
38	24,75	20,82	0,63	1,57	0,27	0,010	0,020	2,34
3	25,60	21,60	0,17	2,37	0,07	0,010	0,020	2,36
39	24,86	20,35	0,84	1,57	0,35	0,010	0,020	2,39
33	24,75	20,34	0,35	1,43	0,14	0,010	0,020	2,50
36	24,17	20,12	1,28	1,66	0,51	0,010	0,020	2,50
40	25,00	20,92	0,30	2,00	0,07	0,010	0,020	4,15

Dépôt de nuance Z10CND 20-10-03

lot	Ni%	Cr%	S%	P%	Si%	C%	Mn%	Mo%
32	10,20	18,24	0,020	0,030	0,81	0,09	1,60	1,61

CHAPITRE I

RAPPELS THEORIQUES

Avant de présenter nos résultats expérimentaux il est, pensons-nous, souhaitable de rapporter brièvement les notions modernes sur la solidification et la fissuration des soudures.

1- THEORIE DE LA SOLIDIFICATION APPLIQUEE A LA SOUDURE

Nous ne retiendrons des théories classiques développées par les physiciens du métal que ce qui est applicable à la cristallisation des soudures.

Lorsqu'on étudie le mécanisme de la solidification il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit d'un double processus de germination puis de croissance des cristaux.

1,1 - THEORIE DE LA GERMINATION HETEROGENE

Dans les soudures la germination des cristaux se fait essentiellement à partir des parois du moule, elle est dite hétérogène.

1,11- ENERGIE LIBRE DE FORMATION DES GERMES

La germination nécessite que la phase liquide du bain de soudure soit en déséquilibre thermodynamique, c'est-à-dire en surfusion, et qu'une certaine quantité d'énergie libre soit disponible pour former les premiers germes solides.

Les premiers germes solides sont ainsi formés à plus basse température que la température de liquidus de l'alliage, à la température de germination. Les parois du chanfrein de la soudure agissent comme catalyseur. Selon TILLER et CHALMERS(4) le germe cristallin aurait une forme de calotte sphérique (figure 1).

L'angle de contact entre le germe et le support S ($0 \leq \theta \leq \pi$) détermine la condition d'équilibre statique entre les énergies d'interface $\gamma^{LS} = \gamma^{CS} + \gamma^{LC} \cos \theta$ avec :

γ^{LS} énergie d'interface entre les phases liquide et support

γ^{CS} énergie de l'interface cristal-support

γ^{LC} énergie de l'interface liquide-cristal

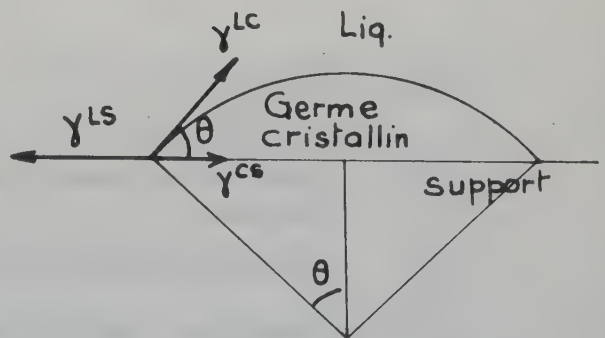


Figure n°1

Selon TILLER l'expression de l'énergie libre critique de formation d'un germe hétérogène serait de la forme :

$$\Delta G_C^S = 16 \pi (\gamma^{LC})^3 \cdot f(\theta) / 3 (\Delta G_V)^2$$

avec :

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2$$

dans laquelle :

$f(\theta)$ facteur de forme du germe

ΔG_V variation d'énergie libre par atome entre les phases liquide et solide.

En comparant cette expression à celle obtenue pour la germination homogène d'un germe sphérique dans le liquide et qui est :

$$\Delta G_C = 16 \pi (\gamma^{LC})^3 / 3 (\Delta G_V)^2$$

On constate que la présence du support facilite la germination en diminuant la variation d'énergie libre dans le rapport $f(\theta)$ $f(\theta) = 2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta$. La germination est facilitée par un liquide qui "mouille" les parois du chanfrein, ce qui conduit à une valeur faible de $f(\theta)$ et de ΔG_C^S .

1,12- VITESSE DE GERMINATION

a) Théorie générale

Le nombre de germes stables formés par unité de volume est régi par la mécanique statistique. Selon TURNBULL et FISHER (5) on obtient, dans le cas de germination homogène, une expression du type équation de BOLTZMANN :

$$I = N \nu \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_C + \Delta g)}{k T} \right\}$$

dans laquelle :

I vitesse de germination homogène

N nombre d'atomes superficiels du germe, par unité de volume

ΔG_C énergie libre critique de germination homogène

Δg énergie libre d'activation par atome

ν fréquence à laquelle un atome provenant du liquide se joint à un germe pour le stabiliser et en faire un germe critique.

On peut étendre cette relation à la germination hétérogène et il est probable que les germes sont en équilibre avec les phases voisines lorsqu'il y a un nombre égal d'atomes provenant du liquide à se fixer sur le germe de surface S et à en partir pour retourner au liquide.

L'expression de la vitesse de germination serait alors de la forme :

$$I \approx N^S \cdot \exp \left\{ - \frac{(\Delta G_c^S + \Delta g)}{k T} \right\}$$

N^S nombre d'atomes absorbés superficiellement par les germes et rapportés à l'unité de volume.

b) Application aux soudures

Ainsi la vitesse de germination dépend du nombre d'atomes superficiels des germes, c'est-à-dire de la taille des impuretés qui catalysent la germination. Dans le cas des soudures les cristaux métalliques formant les parois du chanfrein sont refondus partiellement. Les germes critiques ont une dimension qui tend vers 0 puisque le métal fondu de l'interface origine mouille parfaitement les cristaux du métal support de composition chimique très voisine.

Le nombre des cristaux formés et leur taille ultérieure sont donc étroitement liés à la finesse et à l'orientation du grain des tôles formant le chanfrein support.

WF SAVAGE, CD LUNDIN et TF CHASE (6) par des études très récentes exécutées, au département soudure du Rensselaer Polytechnic Institute, sur du nickel, du cuivre et des composés organiques (camphène, Cyclohexanol) cristallisant comme les métaux ont aperçu "de visu, in situ" que la germination du métal d'apport dans les soudures se fait en épitaxie avec les cristaux du métal de base par le processus parfait de germination hétérogène.

1,2- THEORIE DE LA CROISSANCE DES CRISTAUX APPLIQUEE AUX SOUDURES

Considérons à présent le processus de croissance des germes solides dans le liquide voisin. Un germe grandit si des atomes provenant du liquide peuvent venir se fixer sur le germe, avec diminution d'énergie libre et dégagement à l'interface de la chaleur latente de solidification. Ce dégagement se fait à travers le cristal vers les parois du chanfrein avec un gradient thermique quasi unidirectionnel. Il existe à l'interface cristall-liquide une couche liquide sous refroidie qui permet aux cristaux dendritiques de grandir rapidement vers le liquide en formant

des branches primaires, secondaires et tertiaires de direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ dans le système c.f.c. La branche primaire, perpendiculaire aux isothermes de refroidissement grandit beaucoup plus vite que les branches latérales. De sorte qu'on obtient une longue basalte orientée (figure n° 2).

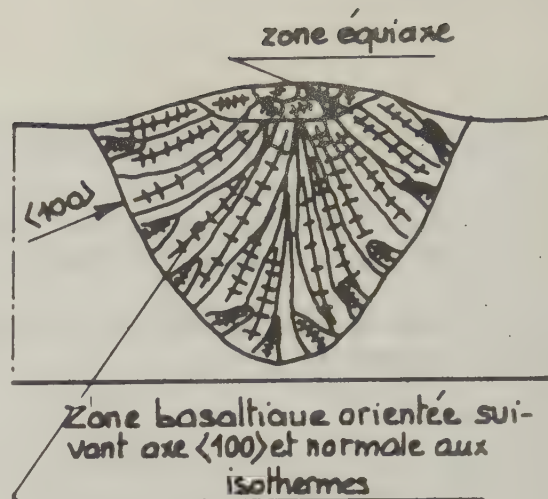


Figure n° 2

Le liquide résiduel interdendrique se solidifie plus lentement car sa température est élevée par le dégagement de la chaleur latente.

En regardant par dessus un cordon de soudure austénitique (c.f.c.) on constate (figure n°3) que :

- près de la ligne de fusion la direction $\langle 010 \rangle$ est perpendiculaire aux isothermes. Puis, quand le gradient thermique est à 45° de la direction de soudage les directions $\langle 010 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ ont même composante sur le gradient.
- Entre la ligne AB et le centre de la soudure, la direction $\langle 100 \rangle$ a une plus grande composante sur le gradient que la direction $\langle 010 \rangle$ et évacue mieux la chaleur latente de sorte que la cristallisation se poursuit dans la direction $\langle 100 \rangle$

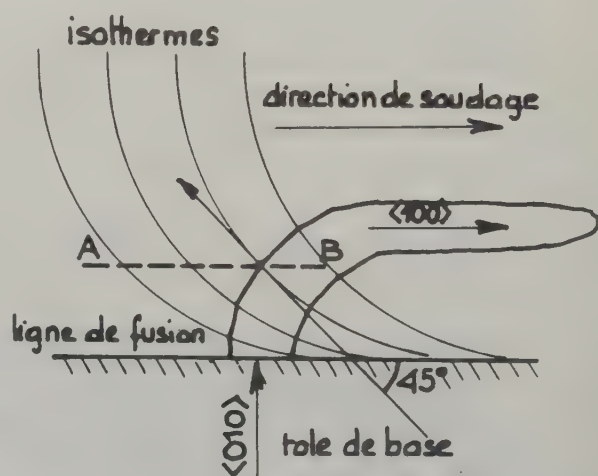


Figure n° 3

Selon HORVAY et CAHN (7) la vitesse de croissance serait de la forme : $Y r = f(\Delta T)$

Y vitesse de croissance

r rayon de courbure du cristal à l'extrémité d'une dendrite

ΔT degré de surfusion structurale (différence de température actuelle du liquide à l'interface et de la température de liquidus)

Dans les soudures ΔT est grand, la vitesse de croissance des dendrites suivant l'axe primaire $\langle 100 \rangle$ est donc importante. Selon ALEXANDER et RHINES (8) l'espace entre les axes primaires serait d'autant plus faible que ΔT est grand. Les soudures donnent ainsi de longues et fines dendrites orientées appelées basaltes, ou "columnar structure" par les anglo-saxons.

Plaçons-nous dans le cas de diffusion du soluté dans le liquide à l'interface. Une vitesse de croissance constante est atteinte lorsque le flux d'atomes du soluté rejeté dans le liquide est égal à celui qui peut être dispersé dans le liquide par diffusion.

L'interface solide-liquide sera pris comme origine de l'axe des x . Considérons un petit élément de volume limité par des faces planes situées aux distances x et $(x + dx)$ de l'interface.

Le flux d'atomes de soluté pénétrant dans cet élément de volume au cours du temps dt est le résultat de la seule diffusion :

$$\phi_1 = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2} dt$$

Le flux d'atomes de soluté sortant de cet élément est : $\phi_2 = Y \cdot \frac{dc}{dx}$

A l'état d'équilibre correspondant à un régime continu de croissance basaltique on a :

$$D \frac{d^2 c}{dx^2} dt = Y \cdot \frac{dc}{dx}$$

Equation différentielle dont la solution est : $C = C_0 + C_1 e^{-\frac{Yx}{D}}$

Ce qui, en tenant compte des conditions aux limites, permet d'obtenir la variation de concentration du liquide en fonction de la distance à l'interface origine :

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k}{k} e^{-\frac{Yx}{D}} \right]$$

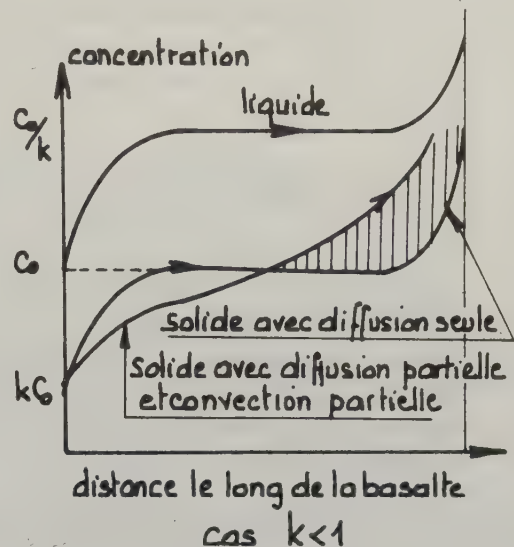


Figure n° 4

La figure n°4 représente les courbes d'évolution de la concentration dans le solide et le liquide le long de la basalte :

- dans le cas de la seule diffusion dans le liquide,
- dans le cas d'une convection partielle dans le liquide.

1,3 - THEORIE DE LA SEGREGATION INTERDENDRITIQUE APPLIQUEE AUX SOUDURES.

1,31- COEFFICIENT DE PARTAGE K

Lorsqu'on considère un diagramme d'équilibre, on peut définir un coefficient de partage k_0 rapport des concentrations en soluté dans le liquide et le solide, à l'équilibre (voir figure n°5).

Dans la réalité il faut adopter pour k une valeur effective $k_0 < k < 1$. A tout moment la concentration en soluté du liquide est k fois celle du solide. Les concentrations à la fois dans le solide et dans le liquide s'élèvent continuellement au cours du refroidissement. On dit qu'il y a ségrégation mineure, à l'échelle des cristaux.

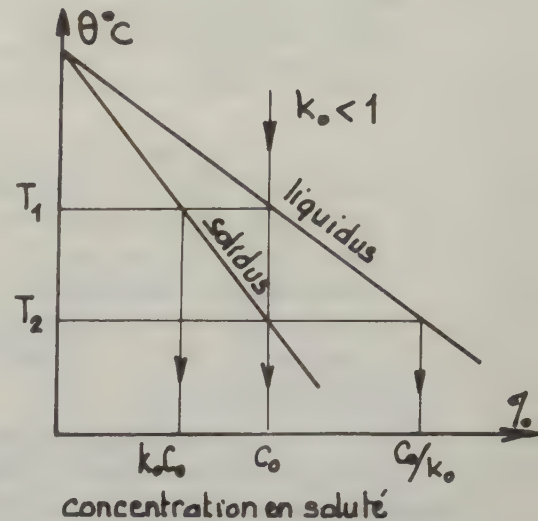


Figure n°5

1,32- VARIATION DE CONCENTRATION EN SOLUTE HYPOTHESES

Nous pensons, qu'étant donné les grandes vitesses de solidification des soudures, on peut admettre qu'aucune diffusion n'a lieu dans le solide. Par contre le soluté est effectivement rejeté du solide dans le liquide et s'il ne peut diffuser suffisamment loin ou rapidement il se forme une couche de liquide d'épaisseur δ adjacente à l'interface qui est enrichie en soluté (voir figure n°6).

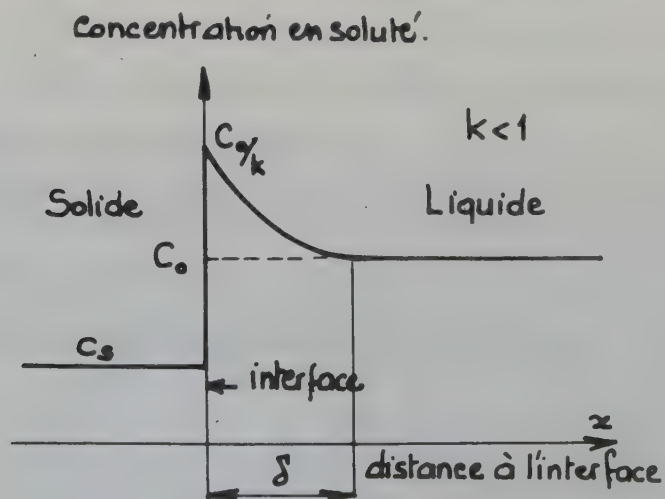


Figure n° 6

La solidification débute à la température T_1 (voir figure n°5) et la concentration du solide est $k C_0$; la concentration du liquide est C_0 , elle augmente exponentiellement jusqu'à $\frac{C_0}{k}$ puis il s'établit un équi-

libre entre le rejet du soluté et sa diffusion. Le solide formé a alors pour concentration C_0 et le régime permanent se poursuit jusqu'au moment où le liquide est presque épuisé ce qui limite la diffusion. La concentration du soluté dans le liquide recommence alors à croître, il en est de même de celle du solide déposé en fin de solidification.

On remarquera qu'il est souhaitable d'éviter la convection afin de réduire la ségrégation en fin de solidification (zone hachurée de la fig.4), ceci peut être obtenu par un refroidissement assez rapide de l'alliage.

1,4- INFLUENCE DU GRADIENT THERMIQUE SUR LA SEGREGATION INTERBASALTIQUE ET LE TYPE DE CRISTALLISATION.

Le liquide situé près de l'interface contient, nous l'avons vu, une plus grande quantité de soluté que la masse liquidée, sa température de liquidus est donc plus basse. La température de liquidus est importante car elle sépare le domaine où le liquide est stable du domaine où le solide peut germer. Cependant, comme l'indiquent A.KOHN et J. PHILIBERT(9) il ne faut pas confondre température de liquidus et température de germination. La température de liquidus est seulement liée aux conditions de croissance des cristaux déjà formés alors que la température de germination est liée à l'apparition de nouveaux cristaux (voir figure n°7).

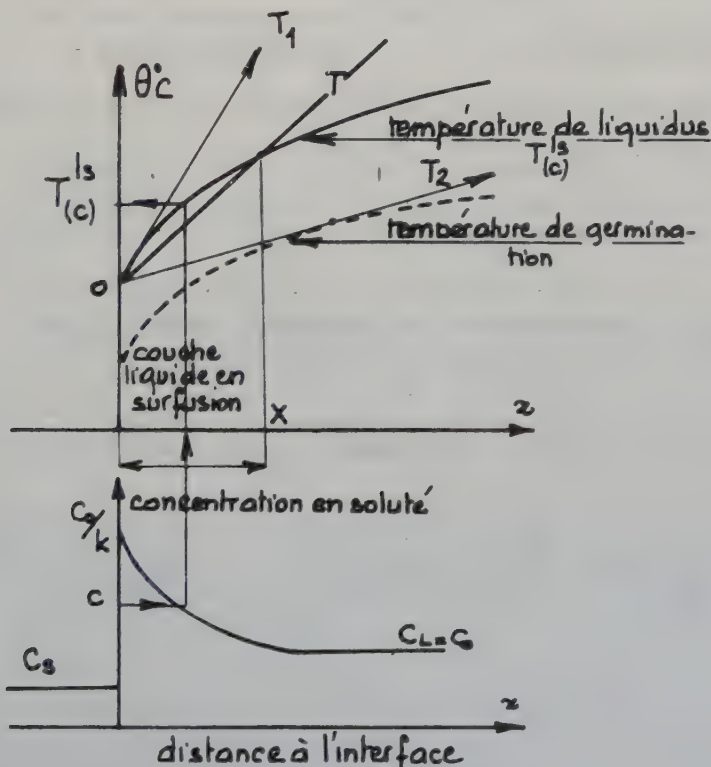


Figure n° 7

1,41- TEMPERATURE DE LIQUIDUS

Selon TILLER, JACKSON, RUFFER et CHALMERS (10) la température de liquidus serait pour les solutions solides de la forme :

$$T_{l_s(c)} = T_{l_s} - m c_L$$

soit en y portant l'expression de C_L

$$T_{l_s(c)} = T_{l_s} - m c_0 \left\{ 1 + \frac{1-k}{k} e^{-\frac{Yx}{D}} \right\}$$

Expression dans laquelle :

- $T_{l_s(c)}$ = température de liquidus pour la concentration c en soluté du liquide
 T_{l_s} = point de solidification du métal pur ou solvant
 m = pente du liquidus
 C_0 = concentration initiale du liquide
 k = coefficient de partage
 D = coefficient de diffusion du soluté dans le liquide
 x = distance à l'interface

1,42- TEMPERATURE REELLE

La température réelle du liquide à l'interface serait de la forme :

$$T = T_{l_s} - \frac{m C_0}{k} + x \frac{dT}{dx}$$

Elle fait intervenir le gradient thermique $G_x = \frac{dT}{dx}$ dans le film liquide à l'interface.

Ces deux courbes se coupent en un point tel que : $T = T_{l_s(c)}$, soit :

$$T_{l_s} - m C_0 / k + x \frac{dT}{dx} = T_{l_s} - m C_0 \left\{ 1 + \frac{1-k}{k} e^{-\frac{Yx}{D}} \right\}$$

ou

$$1 - e^{-\frac{Yx}{D}} = k \cdot \frac{dT}{dx} \cdot x / m C_0 (1 - k)$$

équation dont la solution $x \neq 0$ donne l'épaisseur de la couche liquide surfondue.

1,43 - CONDITIONS DE CROISSANCE BASALTIQUE

La courbe T de température actuelle à l'interface peut évoluer entre deux valeurs limites T_1 et T_2 pour que la cristallisation basaltique se poursuive (voir figure n°8).

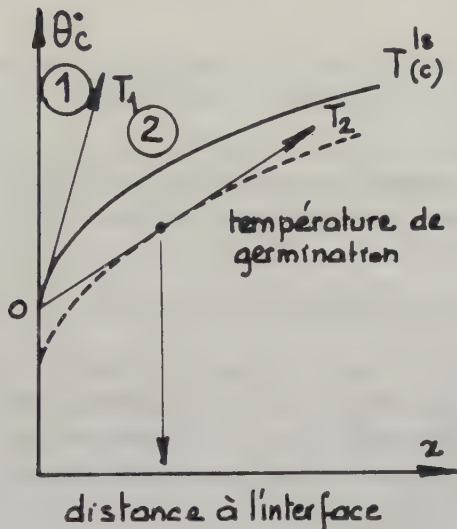


Figure n° 8

- T_1 tangente à la courbe de température de liquidus. La couche liquide X en surfusion est alors nulle; la dérivée de $T_{(c)}^{ls}$ par rapport à x , pour $x = 0$ donne la condition critique pour laquelle la cristallisation basaltique peut se poursuivre :

$$\frac{dT / dx}{Y} = \frac{m C_0}{D} \cdot \frac{1 - k}{k}$$

- T_2 tangente à la courbe de température de germination dont nous ne connaissons pas d'expression mathématique parce que les facteurs de germination sont très mal connus.

En conclusion, tant que le liquide situé à l'interface se trouve à une température comprise entre la température de liquidus et celle de germination, il ne peut plus se produire de nouveaux germes, mais les cristaux déjà formés peuvent croître vers l'intérieur du liquide, c'est la croissance basaltique dirigée dans la direction du gradient thermique.

1,44 - ESSAI D'EXPRESSION DE LA SEGREGATION INTERBASALTIQUE.

Selon ALEXANDER et RHINES (8) les basaltes sont de longues et fines dendrites orientées dans le sens du gradient thermique, dont la vitesse de croissance dans cette direction est prédominante.

Nous pensons que, par certains points, la basalte ressemble à la cellule étudiée par RUTTER et CHALMERS (10). En effet :

- les cellules sont des cristaux allongés de section polygonale qui se projettent dans le liquide à partir de l'interface.
- la solidification cellulaire, comme la solidification basaltique, nécessite une faible surfusion structurale en avant du front de solidification.
- la solidification cellulaire est unidirectionnelle.

Il existe cependant une importante différence : la cristallisation cellulaire se fait à faible vitesse de croissance et est déterminée uniquement par la couche de liquide en surfusion structurale et non pas par les mécanismes de croissance dendritique.

La basalte étant en quelque sorte une dendrite dégénérée à caractère unidirectionnel nous pensons pouvoir admettre, à un coefficient près, les résultats de TILLER(10) sur la ségrégation latérale obtenue dans la solidification cellulaire.

On peut concevoir entre les basaltes allongées l'existence de creux (figure n°9) ou espaces liquides dont la profondeur d serait donnée par une expression semblable à celle de TILLER pour les espaces creux situés entre les cellules unidirectionnelles.

$$d = \frac{2 D}{G_s (1 - k)} \left[\frac{\frac{m c_o (1-k)}{k D} - \frac{G_s}{Y}}{\omega + \frac{k}{1 - k}} \right] \times K'$$

avec :

- D : coefficient de diffusion du soluté dans le liquide
 k : coefficient de partage
 m : pente du liquidus
 G_s : gradient thermique latéral
 Y : vitesse de croissance du cristal
 ω : fraction de la surface du joint interbasaltique par rapport à la surface de la section de la basalte, $0 < \omega < 1$, dans la direction principale de croissance.
 K' : coefficient

L'accroissement latéral de concentration en soluté dans ces espaces interbasaltiques serait :

$$C = - \frac{k G_s d}{m} \times K''$$

K'' : coefficient

On conçoit qu'il puisse y avoir formation d'eutectique ou de combinaisons intermétalliques fragiles dans ces espaces.

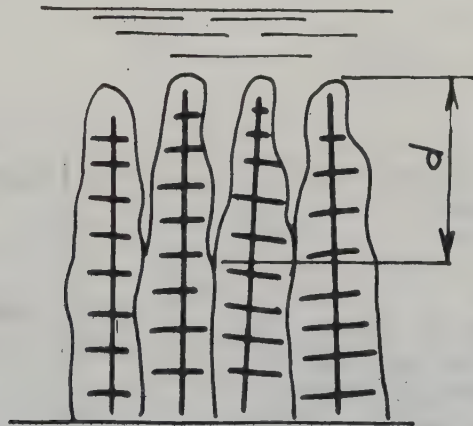


Figure n° 9

1,45 - CRISTALLISATION EQUIAXE, POST-BASALTIQUE

En fin de solidification, si la température atteinte par les parois du chanfrein est trop élevée, si la capacité calorifique du moule est insuffisante, la chaleur latente de solidification est moins bien évacuée par les basaltes, la courbe de température réelle dans le liquide à l'interface devient tangente (en T_2) à la courbe de germination.

L'évacuation de la chaleur latente de solidification pouvant se faire aussi bien par les basaltes sous-jacentes que par l'interface liquide-atmosphère du bain de soudure (au travers du laitier isolant) de très nombreux cristaux dendritiques équiaxes prennent naissance et terminent la solidification.

1,5- INFLUENCE DU RAPPORT GRADIENT/ VITESSE SUR LE TYPE DE CRISTALLISATION.

1,51- POINT DE VUE THEORIQUE

Selon TILLER(4) la cristallisation cellulaire est cassée au profit d'une cristallisation dendritique lorsque la condition suivante est satisfaite :

$$\frac{dT}{dx} / \sqrt{Y} = A \cdot a_{\theta} \cdot \frac{C_0}{k}$$

ou

$$G / Y^{\frac{1}{2}} = K$$

équation représentée par la droite de la figure n° 10

A = Cte

a_{θ} largeur de la dendrite dans une direction θ par rapport à l'axe principal de croissance

C_0 concentration du liquide en soluté

G_L gradient thermique longitudinal dans le liquide à l'interface

Y vitesse de croissance des cristaux

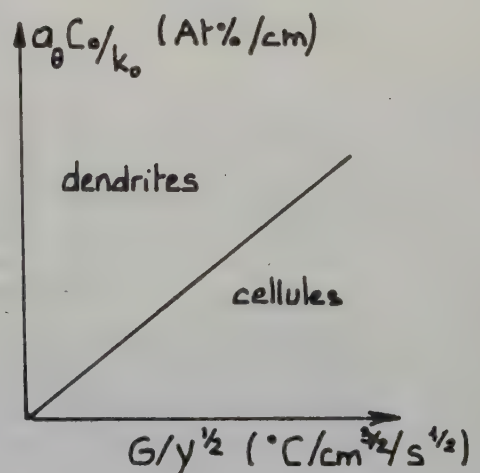


Figure n° 10

La figure n° 11 donne une représentation graphique de cette expression adaptée aux problèmes de soudure, selon notre conception.

- un faible gradient et une grande vitesse de croissance donnent une structure dendritique
- un grand gradient et une faible vitesse de croissance facilitent le développement d'une structure cellulaire unidirectionnelle
- On peut admettre comme intermédiaire la structure basaltique, qui, tout en restant dendritique, est directionnelle avec une faible croissance latérale

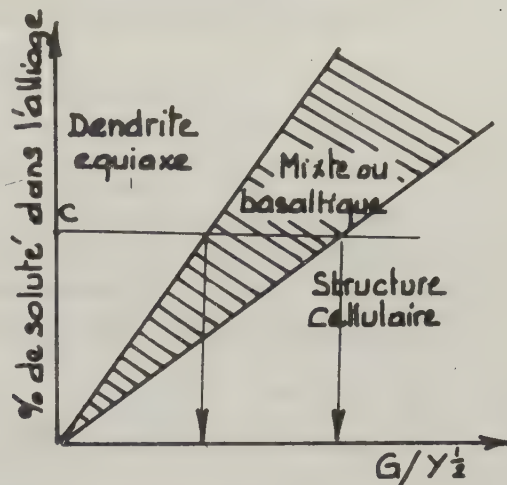


Figure n° 11

1,52- APPLICATION AU SOUDAGE

a) Vitesse de soudage

Dans le cas particulier du soudage en cordon, la vitesse de croissance Y est liée à la vitesse v de déplacement de l'électrode ou vitesse de soudage par la relation $Y = v \cdot \cos \varphi$ (voir figure n° 12).

φ est l'angle fait par la direction de croissance cristalline, normale à l'interface et aux isothermes, et la direction Ox du déplacement de la baguette de soudure.

- En bordure de la ligne de fusion

$$\varphi = \frac{\pi}{2}, \cos \varphi = 0, Y \approx 0 \quad G/V^{1/2} \rightarrow \infty$$

La structure est basaltique unidirectionnelle.

- Dans l'axe du cordon de soudure $\varphi = 0$, $\cos \varphi = 1$, $Y = v$, $G/V^{1/2} = G/v^{1/2}$

La structure dépend de v vitesse de soudage. Une vitesse importante facilite la propagation de la structure basaltique et l'obtention d'une zone équiaxe dendritique.

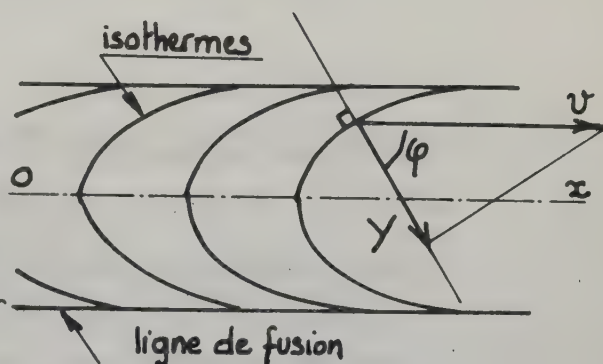


Figure n° 12

b) Gradient thermique

Les facteurs qui altèrent le gradient G dans le bain de soudure sont :

- la température de l'arc, fonction de l'énergie de soudage

$$W = \frac{U I t}{l} = \frac{U I}{v}$$

U tension d'arc

I intensité de soudage

v vitesse de soudage

- la température T^L de liquidus de l'alliage
- la longueur d'arc
- le diamètre d'électrode.

Pour un diamètre d'électrode choisi, le soudage d'un alliage déterminé, le soudeur adopte une longueur d'arc stable aussi courte que possible, constante; d'autre part, la tension d'arc est déterminée par la chimie de l'enrobage. Les seuls paramètres dont on dispose pour faire varier le gradient G sont donc I et v, c'est-à-dire W.

2 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE SUR LA FISSURATION DES SOUDURES

Selon les auteurs, les opinions diffèrent :

- a) pour S. BRAY et L.J. LOZANO(11), la fissuration à chaud (dans un cuivre avec addition de silicium et manganèse) se produit en début de cordon de soudure et se prolonge sur la longueur totale du cordon ou s'arrête à quelque distance de l'amorce.

Selon ces auteurs, la fissuration serait due à l'établissement d'une structure dendritique en début de cordon, et l'arrêt de la fissuration serait provoqué par une solidification ultérieure en structure cellulaire.

Pour ces auteurs :

- la structure dendritique est nocive. C'est pourquoi les fissures se développent dans la zone centrale équiaxe des soudures.
- la structure cellulaire retarde le phénomène de fissuration.

b) Pour E. KLUBNES(12), la plupart des criques des lingots en acier calmé sont provoquées au cours de la solidification de la zone basaltique. Suivant cette interprétation, une réduction de la sensibilité au criquage correspondant à une diminution de la zone basaltique, et des ségrégations, peut être obtenue par :

- une réduction du temps de croissance de la zone basaltique, en abaissant le gradient thermique,
- Un arrêt de la croissance basaltique. Lorsque le gradient thermique est faible, il tangente plus rapidement la courbe de température de germination, et la croissance basaltique s'arrête au profit de l'apparition de cristaux dendritiques équiaxes,
- Une teneur minimale en impuretés solubles.

c) Nous soutiendrions plutôt la thèse des aciéristes et de E. KLUBNES parce que :

- le gradient thermique dans la direction du soudage est bien lié à l'énergie de soudage W par les relations de RYKALIN (13). Ainsi pour une vitesse de soudage v choisie le gradient est d'autant plus faible que l'énergie est elle-même élevée.
- les soudures exécutées, soit à faible vitesse, soit avec une grande énergie favorisent la formation de courtes basaltes. Leur vitesse de croissance est lente et permet au soluté d'être rejeté en avant de l'interface dans le liquide, par diffusion et convection. Le liquide résiduel a finalement une cristallisation entièrement eutectique ce qui évite la fissuration en fin de solidification.
- Les soudures exécutées à plus grande vitesse avec une énergie plus faible favorisent la formation de fines et longues basaltes. Leur vitesse de croissance plus grande ne permet pas à la diffusion ni à la convection de rejeter le soluté dans le liquide résiduel.

Il y a une ségrégation intense latérale comme dans la structure cellulaire uniaxe de SMIALOWSKI. Les espaces interbasaltiques sont très chargés en éléments solubles qui forment des eutectiques discontinus à bas point de fusion.

Nous pensons que la fissuration se produit alors le long des basaltes, en fin de croissance, et qu'elle débouche ultérieurement dans l'axe de la soudure parce que la zone équiaxe de très faible épaisseur dans les soudures ne peut résister aux fortes contraintes de retrait développées lors du refroidissement de l'assemblage.

- d) Examinons brièvement les théories de la fissuration à chaud dans le cas particulier des soudures

Selon de SY et de VIDTS (14) une fissuration à chaud est intergranulaire et apparaît généralement entre la température de solidus et 900° C.

1) La théorie de MEDOVAR, PELLINI, BORLAND (15) (16)

Vers la fin de la cristallisation basaltique, sous l'effet d'importantes ségrégations, à la fois dans le sens longitudinal de la cristallite et dans son sens transversal, il peut subsister des films liquides plus ou moins continus entre certains cristaux primaires basaltiques.

Les phases essentielles du mécanisme de la fissuration sont indiquées à la figure n°13 et ont été publiées (3).

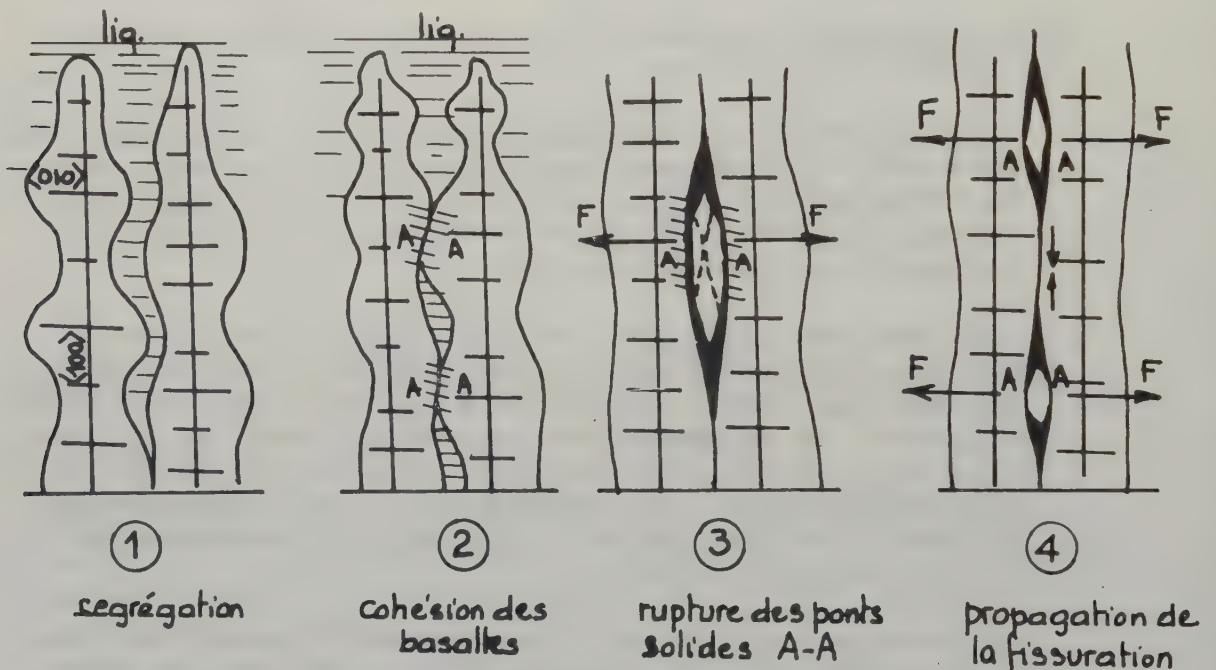


Figure n° 13

Les plus importantes sont :

La PHASE 3 - Sous la sollicitation des efforts de retrait F , à haute température, les ponts solides A-A sont soumis à une sévère déformation plastique. Si la contrainte plastique σ_p , locale du matériau, atteint la contrainte de rupture σ_R à la température considérée, il y a amorçage de la fissuration, par rupture du pont solide A-A.

La section efficace des ponts solides diminuant brusquement, il y a réaction en chaîne si le champ de contraintes se maintient.

- La PHASE 4 - Le liquide interstitiel, riche en soluté, s'est finalement solidifié en donnant :
- soit une solution solide riche en soluté,
 - soit un eutectique localisé,
 - soit un composé intermétallique, dur et fragile.

Si, pour un alliage binaire formant un eutectique, on construit l'un sous l'autre (figure n° 14) le diagramme réel métastable et le diagramme de fissuration, on peut distinguer 3 zones :

ZONE 1 - L'alliage déposé ne fissure pas, aucun eutectique n'existe dans les joints basaltiques.

ZONE 2 - L'agrégat eutectique apparaît dans les joints basaltiques, et le taux de fissuration s'accroît avec la quantité d'eutectique présent.

ZONE 3 - Lorsque la quantité d'eutectique devient trop importante le taux de fissuration diminue. Il y a en effet "guérison liquide" dès qu'un pont solide A-A cède sous les efforts de retrait; le liquide eutectique, suffisamment abondant, vient combler l'amorce de microfissure et en se solidifiant "en bloc" à plus basse température, évite la propagation des fissures formées dans l'intervalle "C S R".
"Crystal Solidification range " défini par PUMPHREY et JENNINGS.

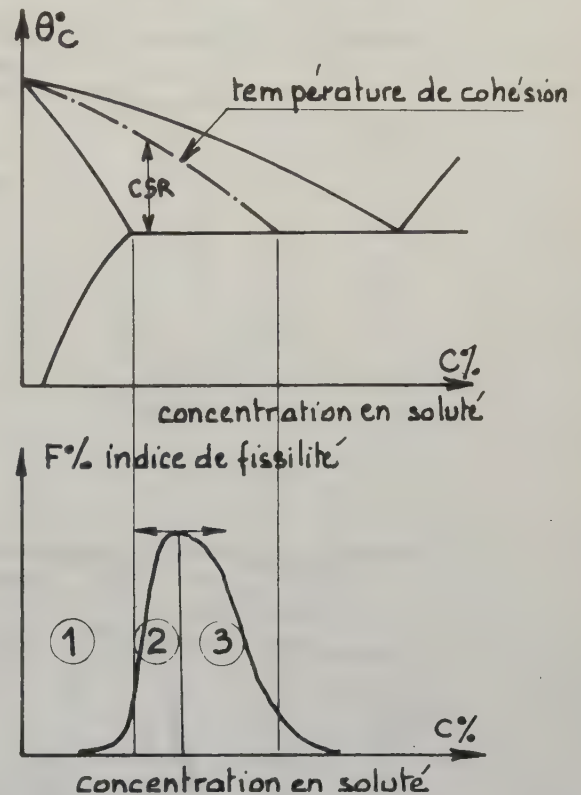


Figure n° 14

2) Théorie de MOCHVAN

Pour MOCHVAN(17), l'existence de couches liquides interbasaltiques ségréguées, ne serait pas nécessaire pour amorcer la fissuration dans les soudures austénitiques monophasées. Ces soudures présentent un réseau de "joints polygonisés" qui coupent les joints basaltiques et dendritiques dans des directions arbitraires.

Ils se formeraient dans un faible intervalle de température immédiatement sous le solidus de la matrice austénitique, et proviendraient d'une redistribution des lacunes et dislocations en un réseau de plus faible énergie, accéléré par les contraintes thermiques établies au cours du refroidissement.

Des microfissures s'amorceraient là où les joints polygonisés rencontrent les zones ségréguées que sont les joints interbasaltiques.

La figure n° 15 schématise le processus de fissuration des aciers austénitiques monophasés, d'après MOCHVAN.

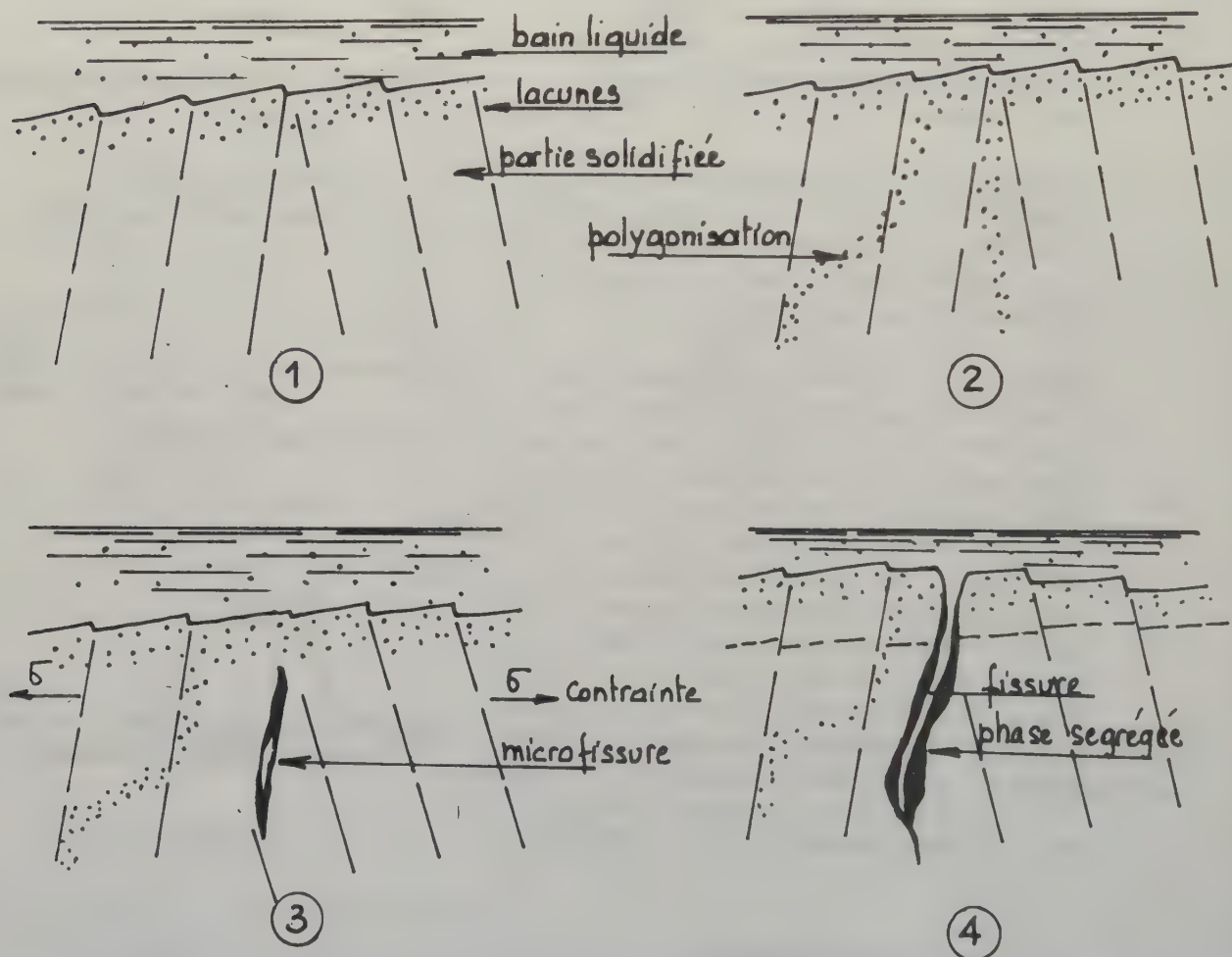


Figure n° 15

Sous l'influence des contraintes thermiques de retrait, les microfissures peuvent alors se propager jusqu'à l'interface liquide-solide. Suivant leur énergie d'activation, certains éléments solubles peuvent diffuser de manière sélective dans la fissure. Leur concentration augmente, et des eutectiques ou des combinaisons métalliques sont parfois obtenus.

On remarquera bien que, dans cette hypothèse, les agrégats eutectiques ségrégés, ou les combinaisons métalliques formées, ne sont que la conséquence de la fissuration débouchant sur l'interface liquide-solide, et non la cause de cette fissuration.

o

o

o

CHAPITRE II

DETERMINATION DE L'INDICE DE FISSURATION

Afin d'évaluer l'influence de quelques éléments d'addition (carbone, silicium, niobium) sur la sensibilité à la fissuration du métal déposé de soudures de nuance 25% Cr-20% Ni nous avons effectué des essais systématiques de fissuration sur environ 40 alliages différents. Ce qui représente 600 cordons test.

1 - CHOIX ET DESCRIPTION DE L'ESSAI

La littérature indique de nombreux types d'essais dont le principe consiste :

- soit à appliquer un effort de traction sur le métal déposé de la soudure en cours de solidification,
- soit à effectuer la soudure dans un montage bridé afin de concentrer les efforts de retrait de solidification sur le seul métal déposé.

Dans les deux cas le principe consiste à imposer au métal en cours de solidification et de refroidissement un taux de contrainte important.

1,1 - CHOIX DE L'ESSAI

L'essai normalisé de l'Institut International de la Soudure par document IIS/IIW 284-68 Z n'ayant été défini en projet de norme qu'au mois de mars 1968 nous n'avons pu l'utiliser. Nous nous sommes essentiellement attachés à choisir un essai sévère, facile à réaliser et donnant une reproductibilité satisfaisante des résultats. Ces raisons nous ont conduit à adopter l'essai de recette d'électrodes austénitiques inoxydables au chrome-nickel utilisé par le Commissariat à l'Energie Atomique défini par la spécification 2143 CBO 11/B.

1,2 - DESCRIPTION DE L'ESSAI

Il consiste à réaliser des dépôts de soudure, en une passe, dans des rainures effectuées dans une tôle de forte épaisseur.

La plaque d'essai ainsi préparée est présentée à la figure n°1.

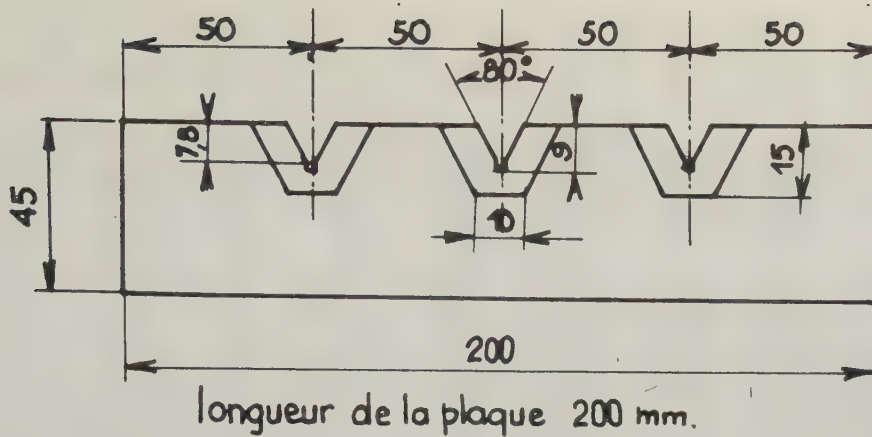


Figure n°1

Dans chaque rainure sont déposés trois cordons de soudure de longueur approximative 50 mm. Tous les cordons sont déposés avec la même énergie de 840 KJ/m et les mêmes paramètres (électrodes $\varnothing$ 4mm).

L'indice de fissilité F est défini comme le rapport de la longueur totale des fissures visibles, à la longueur totale des cordons d'essai, exprimé en pour cent.

Remarque. Pour obtenir un bon résultat statistique il est recommandé d'exécuter 3 ou 4 plaques d'essai C.E.A. par nuance de métal déposé; c'est-à-dire 18 à 24 cordons tests.

2 - ACIERS ETUDIES

2,1 - COMPOSITIONS CHIMIQUES

Les cinq familles d'aciers énumérées au chapitre " Introduction " ont fait l'objet d'essais systématiques de fissuration.

2,11- DEPOTS A TENEUR EN SILICIUM VARIABLE.

Nous avons étudié dix compositions chimiques de métal déposé le seul élément pratiquement variable étant la teneur en silicium du dépôt.

Le tableau n°1 indique les analyses chimiques des aciers étudiés et l'indice moyen de fissilité obtenu.

Lot	Cr%	Ni%	S%	P%	Si%	C%	Mn%	Cr _{éq.}	Ni _{éq.}	F%
1	26,6	20,00	0,011	0,028	0,08	0,07	1,55	26,72	22,87	23
2	25,8	19,60	0,007	0,027	0,15	0,08	1,56	26,02	22,87	24
3	25,6	21,60	0,010	0,020	0,17	0,07	2,37	25,85	24,94	24
4	24,68	20,16	0,010	0,018	0,30	0,09	1,64	25,13	23,68	19
5	24,72	20,50	0,008	0,019	0,30	0,10	1,80	25,17	24,40	27
6	25,20	20,20	0,012	0,022	0,48	0,11	1,37	25,92	24,48	29
7	25,20	19,05	0,008	0,023	0,58	0,09	1,58	26,07	22,54	43
8	25,00	20,00	0,010	0,020	1,00	0,09	2,00	27,5	24,70	88
9	23,45	19,63	0,008	0,019	1,21	0,08	1,60	25,33	22,98	93
10	24,45	18,89	0,009	0,029	2,35	0,09	1,67	27,98	22,54	96

Tableau n°1

Les éléments nocifs, autres que le silicium, favorisant la fissuration à chaud (soufre, phosphore, carbone) ont été maintenus aussi bas que possible. Pratiquement les teneurs obtenues sont celles existant dans le fil d'acier Z 10 CN 25-20 livré par les aciéries pour réaliser l'âme des électrodes.

Le manganèse, élément réputé antifissile, a été maintenu approximativement à 1,5- 2%. Cette teneur est en effet celle couramment retenue par les fabricants d'électrodes de soudure.

2,12 - DEPOTS A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

L'étude porte sur 21 compositions de métal déposé de nuance Z 10 à Z 60 CN 25-20. Trois séries d'électrodes de 4 mm de diamètre correspondant à trois niveaux de silicium dans les dépôts ont été réalisées.

- électrodes déposant une faible quantité de silicium, teneur des dépôts $0,19\% < Si < 0,30\%$

- électrodes déposant une quantité moyenne de silicium, teneur des dépôts $0,48\% < Si < 0,54\%$

- électrodes déposant une quantité importante de silicium teneur des dépôts $0,82\% < Si < 0,94\%$

Une série d'électrodes de 3,2mm de diamètre, correspondant à un niveau moyen de silicium, a été fabriquée pour essais préliminaires. Nous donnerons également les résultats obtenus sur cette série.

Les résultats d'analyses chimiques effectuées sur des dépôts en moule AFNOR suivant projet de norme PR A 81-304 sont indiqués au tableau n°2, ainsi que les indices moyens de fissilité obtenus.

Les observations faites au sujet du soufre, du phosphore, et du manganèse à propos des aciers à teneur variable en silicium sont toujours valables.

Lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%	Cr éq.	Ni éq.	F%
11	25,40	19,15	0,43	1,95	0,05	0,010	0,020	26,04	21,74	13
12	25,14	19,15	0,47	1,86	0,13	"	"	25,84	23,98	11
13	25,14	19,15	0,72	2,10	0,26	"	"	26,22	28,00	22
14	25,04	19,00	0,61	1,91	0,34	"	"	25,95	30,15	50
15	25,09	20,60	0,18	1,57	0,04	"	"	25,37	22,60	23
4	24,68	20,16	0,30	1,64	0,09	"	"	25,13	23,68	20
5	24,72	20,50	0,30	1,80	0,10	"	"	25,17	24,40	25
16	25,08	20,10	0,30	1,82	0,21	"	"	25,53	27,31	66
17	25,05	20,20	0,30	1,71	0,34	"	"	25,50	31,58	77
18	25,09	20,50	0,30	1,75	0,45	"	"	25,54	34,87	67
19	25,42	20,20	0,51	1,40	0,05	"	"	26,19	22,40	26
6	25,20	20,20	0,48	1,37	0,11	"	"	25,92	24,48	25
20	25,20	20,20	0,53	1,34	0,22	"	"	25,97	28,37	54
21	24,67	20,82	0,51	1,51	0,27	"	"	25,43	29,67	65
22	24,97	20,20	0,54	1,34	0,40	"	"	25,77	32,87	67
23	24,25	19,72	0,82	1,55	0,05	"	"	25,48	21,84	43
24	25,12	19,63	0,91	1,62	0,19	"	"	26,48	26,14	36
25	25,20	19,96	0,91	1,78	0,24	"	"	26,56	28,05	47
26	24,86	20,35	0,84	1,57	0,35	"	"	25,12	31,63	79
27	24,83	19,84	0,94	1,73	0,48	"	"	26,24	35,10	73
28	24,95	20,35	0,94	1,61	0,62	"	"	26,35	39,90	45

Tableau n° 2

2,13- DEPOTS A TENEUR VARIABLE EN NIOBIUM

Suite aux nombreux travaux de recherche effectués sur la stabilisation de l'acier Z 10 CN 18-8 par le niobium il est admis d'introduire une teneur en niobium de sept à dix fois celle en carbone (18).

Pour les aciers Z 10 CN 25-20 nous avons donc limité l'étude de l'influence de la teneur en niobium sur la sensibilité à la fissuration à chaud à un titre approximatif de 1% de Nb.

Trois lots d'électrodes ont été mis au point :

- lot 29 déposant un acier contenant 0,65% de niobium
- lot 30 déposant un acier contenant 0,93% de niobium
- lot 31 déposant un acier contenant 1,46% de niobium

Les résultats des analyses chimiques sur le moule AFNOR sont donnés au tableau n° 3

Lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%	Nb%	Créq.	Niéq.	F%
29	23,5	21,3	0,50	1,70	0,09	0,017	0,022	0,65	24,57	24,85	90
30	23,5	21,3	0,50	1,70	0,09	0,017	0,022	0,93	24,71	24,85	90
31	23,5	21,3	0,50	1,70	0,09	0,017	0,022	1,46	24,98	24,85	85

Tableau n° 3

Les remarques faites au sujet des teneurs en soufre, phosphore et manganèse à propos des lots d'aciers précédents sont également valables.

2,14- DEPOT D'ACIER Z 10 CND 20-10-3

A titre de comparaison avec les aciers à 25% de chrome et 20% de nickel, un essai de fissuration a été entrepris sur un métal déposé austeno-ferritique de nuance Z 10 CND-20-10-3 réputé non fissile.

L'analyse obtenue sur moule AFNOR a donné les résultats suivants :

lot	Ni%	Cr%	S%	P%	Si%	C%	Mn%	Mo%	Créq.	Niéq.	F%
32	10,2	18,24	0,02	0,03	0,81	0,09	1,61	1,61	21,9	13,7	0

2,15- DEPOTS A TENEURS EN C ET SI TELLES QUE $\frac{Si}{C} \approx 2,35 = Cte$

Les résultats d'essais de fissuration précédents ont été complétés par ceux obtenus sur des dépôts dont le rapport des teneurs en carbone et silicium est sensiblement constant tel que : $\frac{Si}{C} = 2$ à 3 de façon à

vérifier si un équilibre des teneurs correspondant à la composition stoechiométrique de SiC est bénéfique. Le tableau n°4 donne les analyses chimiques obtenues sur moule AFNOR et l'indice moyen de fissuration F.

lot	Cr%	Ni%	Si%	Mn%	C%	S%	P%	Cr éq.	Ni éq.	Si _c	F%
33	24,75	20,34	0,35	1,43	0,14	≤ 0,01	≤ 0,02	25,27	25,25	2,50	23
34	24,77	20,47	0,44	1,53	0,19	"	"	25,43	26,93	2,32	27
35	24,50	20,35	0,72	1,59	0,35	"	"	25,58	31,64	2,06	79
36	24,17	20,12	1,28	1,66	0,51	"	"	26,09	32,65	2,50	96
37	24,81	20,16	0,18	1,62	0,09	"	"	25,09	23,67	2,08	34
38	24,75	20,82	0,63	1,57	0,27	"	"	25,69	29,70	2,34	58
39	24,86	20,35	0,84	1,57	0,35	"	"	25,12	31,63	2,40	82
40	25,00	20,92	0,30	2,00	0,07	"	"	25,45	24,08	4,15	20

Tableau n° 4

2,2 - RELATION AVEC LE DIAGRAMME DE SCHAEFFLER

Nous avons indiqué sur le diagramme de SCHAEFFLER, modifié par GOBIN(19) les points représentatifs des aciers étudiés (figure n°2).

Les teneurs en chrome équivalent et nickel équivalent retenues sont celles indiquées par SCHAEFFLER parce qu'elles sont issues d'études faites sur des soudures.

Pour tenir compte de récents travaux sur le comportement soit gammagène, soit alphagène du manganèse, nous avons admis un coefficient d'équivalence nul pour ce dernier élément.

Soit :

chrome équivalent = (Cr) = % Cr + % Mo + 1,5 Si % + 0,5 Nb + 10% B

nickel équivalent = (Ni) = % Ni + 30% C + 30 N% + 0 Mn %

Les valeurs obtenues sont indiquées aux tableaux n° 1- 2 - 3 - donnant les compositions chimiques des aciers, sur moule AFNOR. Les points représentatifs sont tous situés dans le domaine de l'austénite, sauf celui du lot 32 de nuance Z 10 CND 20-10-3 qui est situé dans le domaine mixte ($\gamma + \alpha$) et indique approximativement 10% de ferrite (voir figure n°3- le diagramme de DE LONG utilisé pour les soudures)(20).

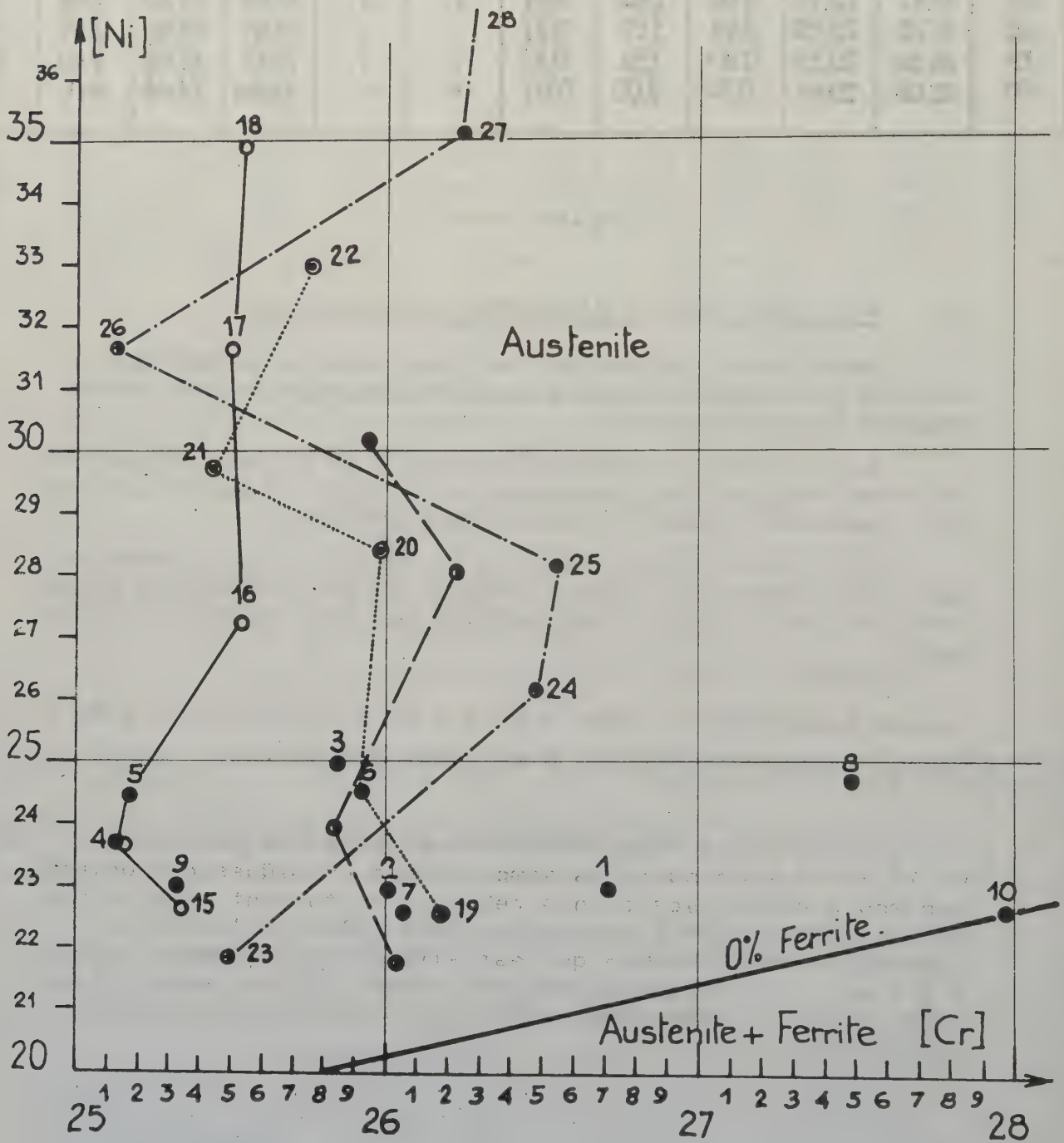


Fig. n° 2

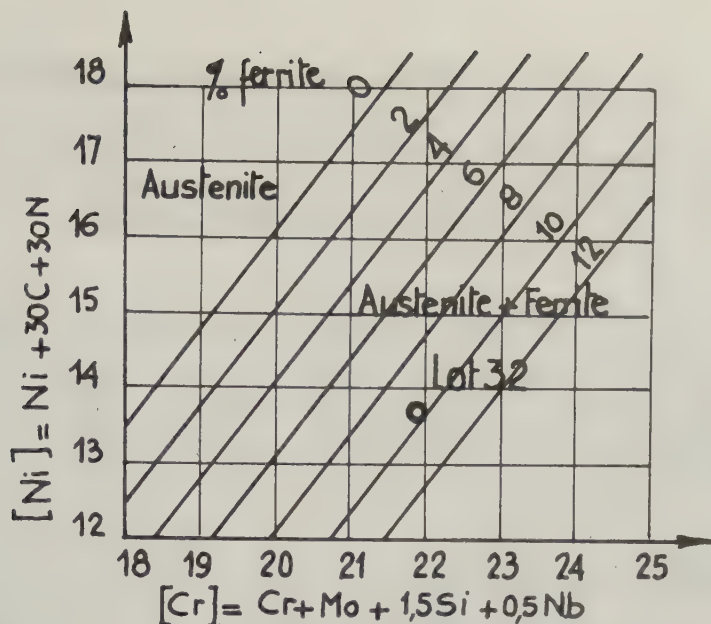


Figure n° 3

2,21 - ACIERS A TENEUR VARIABLE EN SILICIUM

La figure n° 2 indique les points 1.2.3.4.5. 6.7.8.9.10. représentatifs des aciers étudiés à teneur variable en silicium.

Ces points sont tous situés dans le domaine de l'austénite.

Selon PELLINI (21) l'acier serait d'autant plus sensible à la fissuration à chaud qu'il est plus austénitique. L'indice de fissuration F devrait diminuer d'autant plus que l'équivalent chrome est élevé, pour un équivalent nickel constant. Nos résultats ne sont pas en accord avec cette thèse puisque le lot 10, dont le point représentatif est à la limite de l'apparition de la ferrite, présente la fissuration maximale.

Nous pensons qu'à équivalent chrome fixe, le degré de fissuration s'accroît avec l'équivalent nickel. Les résultats suivants sur acier à teneur variable en carbone le prouvent.

2,22 - ACIERS A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

Comme pour les compositions chimiques d'acier relatives à l'étude de l'influence de silicium nous avons indiqué sur le diagramme de SCHAEFFLER de la figure n° 2 les points représentatifs des métaux déposés à teneur en carbone variable. Ces points sont situés sur des verticales dans le domaine de l'austénite.

Les indices de fissuration F sont d'autant plus élevés que les points représentatifs sont plus hauts dans le domaine austénitique; ce qui est bon accord avec les constatations faites par PUZAK, APBLETT, PELLINI, avec la réserve que nous avons signalée plus haut.

2,23 - ACIERS A TENEUR VARIABLE EN NIOBIUM

Sur la figure n° 4 les points représentatifs des métaux déposés à teneur en niobium variable sont très voisins et situés dans le domaine de l'austénite.

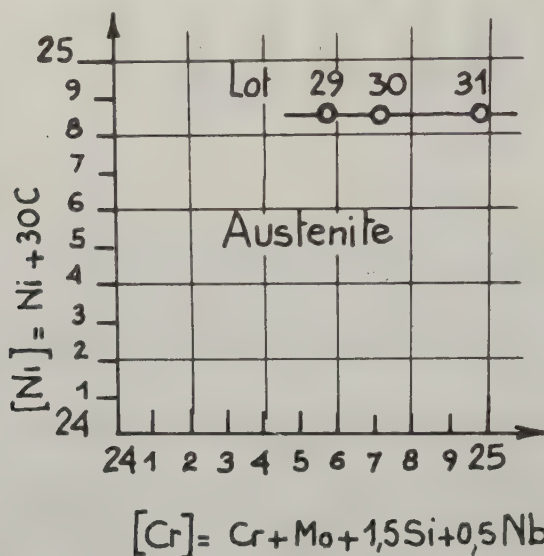


Figure n° 4

De même équivalent nickel ils ont des indices de fissuration F voisins.

Nous n'avons pas étudié l'influence de teneurs plus élevées en niobium afin de ne pas dépasser la limite de solubilité dans le fer γ qui serait d'après les travaux de HANSEN et ANDERKO de 2% en masse à 1220° C (22). La limite de solubilité dans le fer δ est de 4,5% à 1360°C.

2,3 - RELATION AVEC LE DIAGRAMME TERNAIRE FER, CHROME, NICKEL.

Les points significatifs des compositions chimiques des aciers étudiés ont été représentés sur le diagramme ternaire fer, chrome, nickel, obtenu par refroidissement rapide à partir des températures maximales du domaine γ , et du diagramme ternaire des phases existant juste sous le solidus.

Pour plotter les points nous avons admis :

$Cr \% = (Cr)$ chrome équivalent

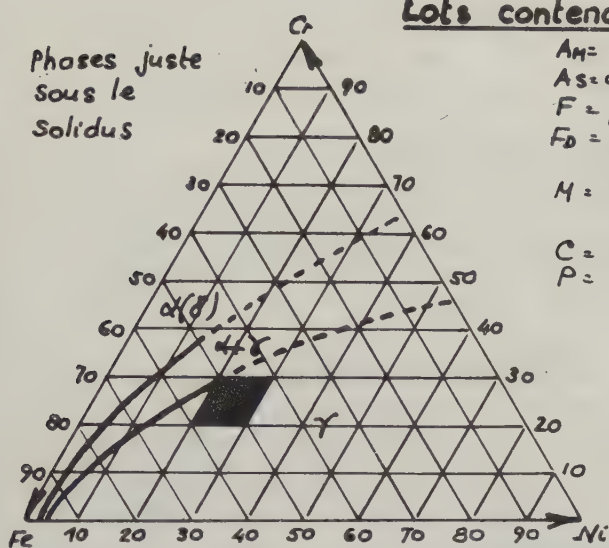
$Ni \% = (Ni)$ nickel équivalent

$Fe \% =$ complément

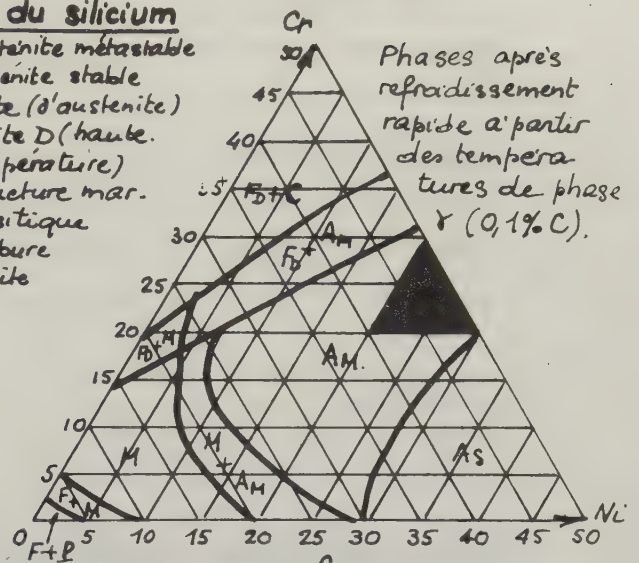
DIAGRAMME TERNAIRE FER-CHROME-NICKEL

d'après American Society of Metals

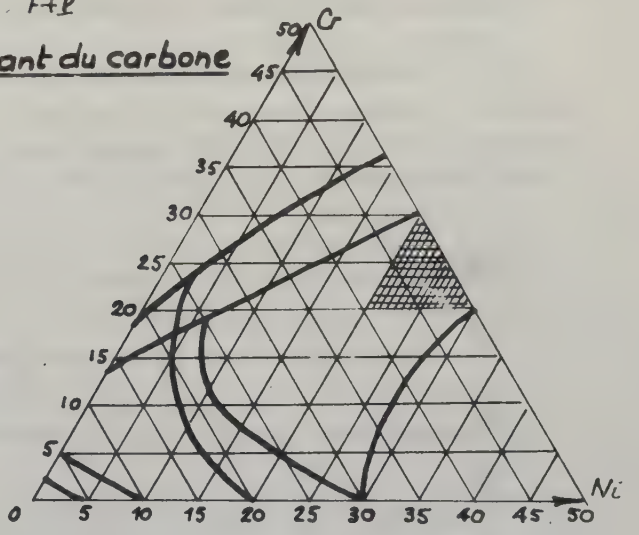
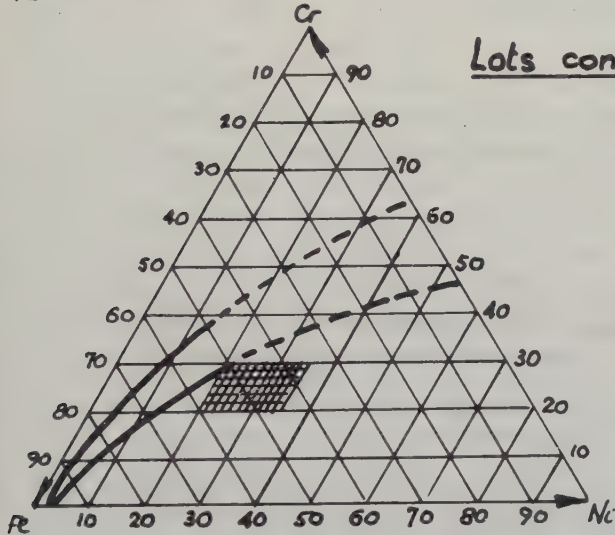
Lots contenant du silicium



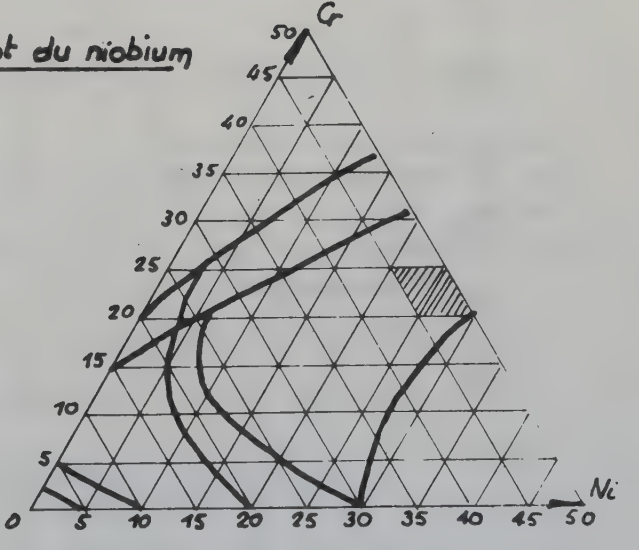
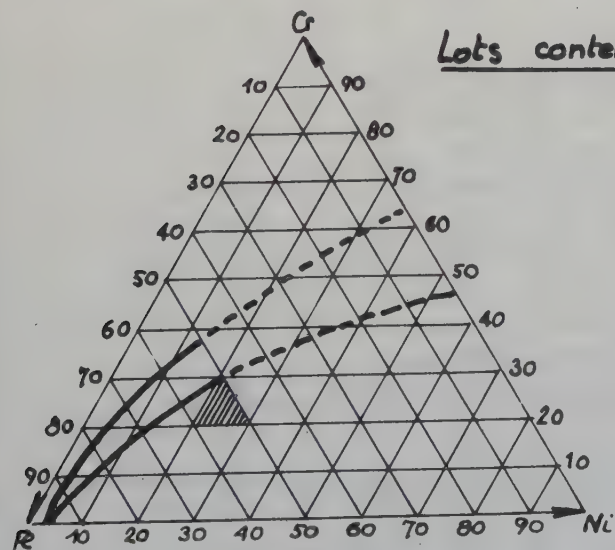
Am = austénite métastable
 As = austénite stable
 F = ferrite (d'austenite)
 F_D = ferrite D (haute température)
 M = structure mar. lonsitique
 C = carbure
 P = perlite



Lots contenant du carbone



Lots contenant du niobium



Les zones hachurées correspondent aux compositions chimiques étudiées

Sur la figure n° 5 les points représentatifs situés dans les triangles hachurés sont tous dans le domaine de l'austénite.

En effet :

- pour les aciers à teneur variable en silicium on a $25,13 < (Cr\%) < 27,98$ avec $22,54 < (Ni\%) < 24,94$
- pour les aciers à teneur variable en carbone on a $25,12 < (Cr\%) < 26,5$ avec $21,7 < (Ni\%) < 39,9$
- pour les aciers à teneur variable en niobium on a $24,57 < (Cr\%) < 24,98$ avec $(Ni\%) \approx 24,85$

Ces résultats confirment les points du diagramme de SCHAEFFLER.

3 - RESULTATS OBTENUS - INDICE DE FISSILITE

3,1 - INFLUENCE DU SILICIUM

Le tableau n° 1 indique la valeur moyenne de l'indice F, dont l'évolution en fonction du titre en silicium du dépôt est représentée à la figure n° 6.

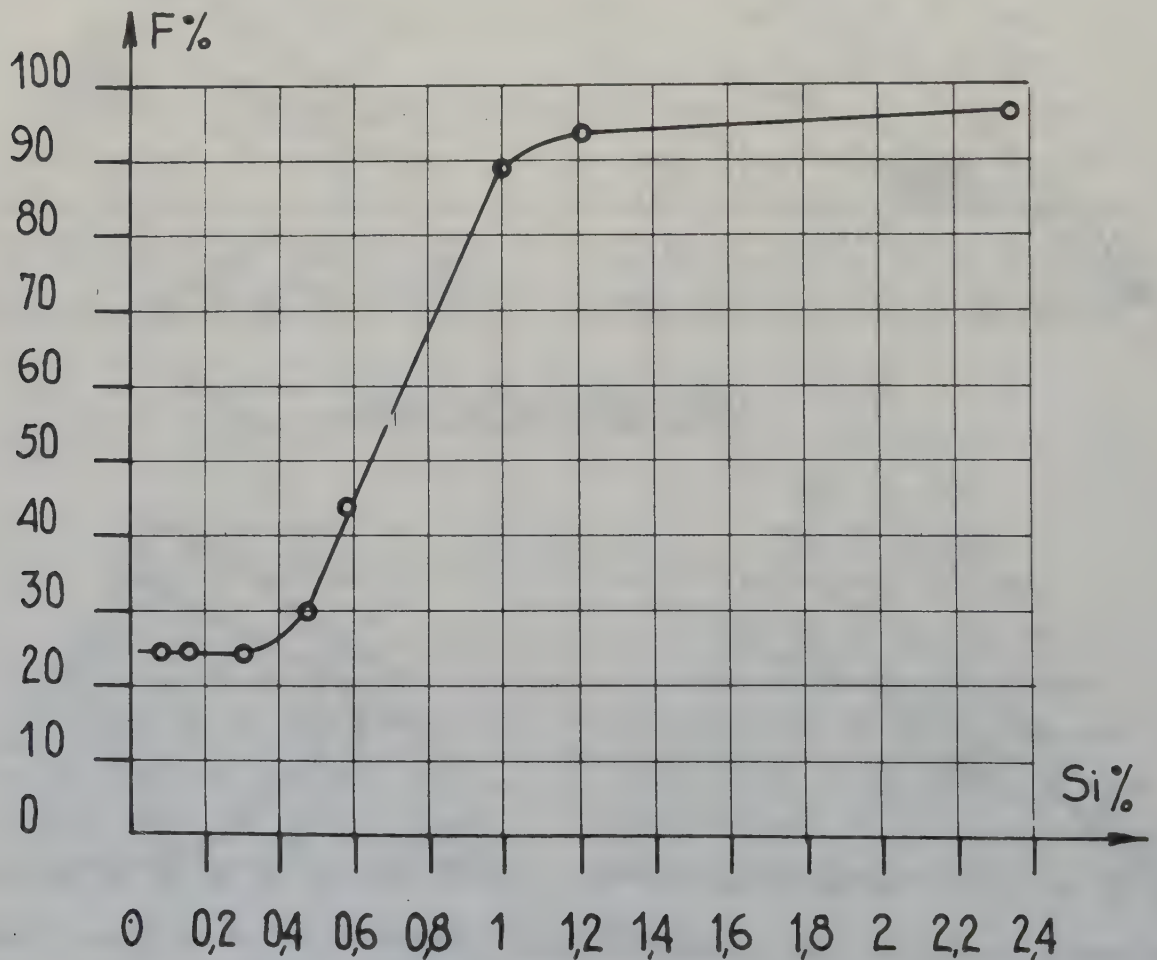


Figure n° 6

On peut essayer de séparer la fissuration du cratère de solidification de la fissure proprement dite se développant le long du cordon. On définit alors un indice de fissilité en cratère, comme le rapport de la longueur totale des fissures en cratère à la longueur totale des cordons d'essai, exprimé en pour cent.

En effectuant ces mesures lorsqu'elles étaient possibles, c'est-à-dire lorsque la fissure de cratère ne se prolongeait pas par une fissure dans le cordon, nous nous sommes aperçus que l'on pouvait admettre f constant et égal à 20%.

3,2 - INFLUENCE DU CARBONE

Le tableau n° 2 présente la moyenne des résultats obtenus. Nous n'indiquons pas les résultats obtenus sur chaque plaque d'essai parce qu'ils comportent un trop grand nombre de valeurs, avec une certaine dispersion.

Cette dispersion est due à l'influence du beurrage préalable des rainures de section trapézoïdale. En effet, à propos de la définition de l'essai nous avons préconisé de remplir les rainures avec une électrode identique à celle étudiée. Cependant, pour économiser les électrodes spéciales de recherche, nous avons préféré beurrer les plaques d'essai avec des électrodes de nuance 25% Cr - 20% Ni du commerce. Les essais nécessitant une centaine d'électrodes par plaque, soit environ 10 000 électrodes au total, il n'a pas été possible d'effectuer tous les rechargements avec des électrodes de même nature et de même origine.

Ces changements d'électrodes affectent un peu les résultats obtenus et accroissent l'écart type normalement souhaitable.

Les résultats du tableau n°2 sont mis en courbe à la figure n° 7.

3,21 - RESULTATS PRELIMINAIRES SUR ELECTRODES DE 3,2 mm DE DIAMETRE

La teneur en silicium des dépôts est moyenne $0,43 < Si\% < 0,72$ mais présente l'inconvénient de n'être pas constante. Ces essais ont été exécutés à titre préliminaire pour décider du choix définitif des compositions. Nous n'avons exécuté qu'une seule plaque de fissuration par nuance.

Les résultats sont présentés au tableau n° 2 et mis en courbe à la figure n° 7

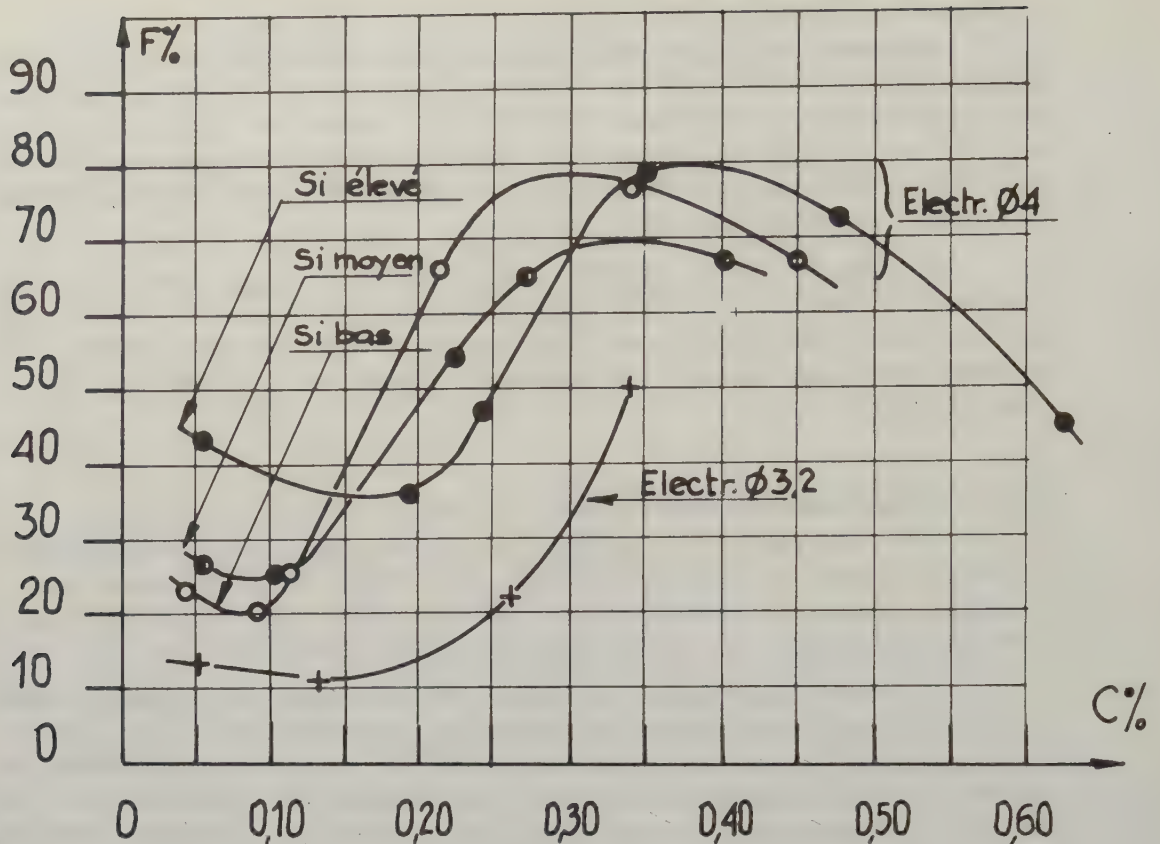


Figure n° 7

L'indice de fissuration est d'autant plus grand que la teneur en carbone est élevée. La fissuration en cratère varie dans le même sens, le taux moyen étant de 11%. Une fissuration importante des dépôts n'apparaît donc que pour des teneurs en carbone supérieures à 0,13%.

3,22-RESULTATS OBTENUS SUR ELECTRODES DE 4mm DE DIAMETRE.

L'étude a été faite pour trois niveaux de silicium. Pour toutes les compositions étudiées il ressort que l'indice de fissuration F est d'autant plus grand que la teneur en carbone du dépôt est élevée.

En examinant les courbes de la figure n°7 on constate que pour chaque niveau de silicium il existe une teneur optimale en carbone pour laquelle la fissuration est minimum. Ainsi :

- pour $0,19 < Si\% < 0,30$ la valeur minimale de F est atteinte pour $C\% = 0,07 - 0,08$
- pour $0,48 < Si\% < 0,54$ le minimum a lieu pour $C\% = 0,10$
- pour $0,82 < Si\% < 0,94$ le minimum est situé vers $C\% = 0,15$

L'interprétation statistique des résultats, en traçant les courbes de GAUSS pour l'ensemble des cordons test, semble confirmer ce phénomène.

Il est aussi à remarquer que pour les teneurs très élevées en carbone le taux de fissuration diminue, et cela pour tous les niveaux de silicium.

Le taux de fissuration en cratère f est, comme pour les dépôts à teneur variable en silicium, de l'ordre de 20% pour les cordons effectués avec des électrodes de 4mm de diamètre. Il n'est que de 10% pour les cordons déposés à l'aide d'électrodes de 3,2 mm de diamètre.

3,3 - INFLUENCE DU NIOBIUM

Le tableau n°3 et la figure n°8 traduisent les résultats obtenus.

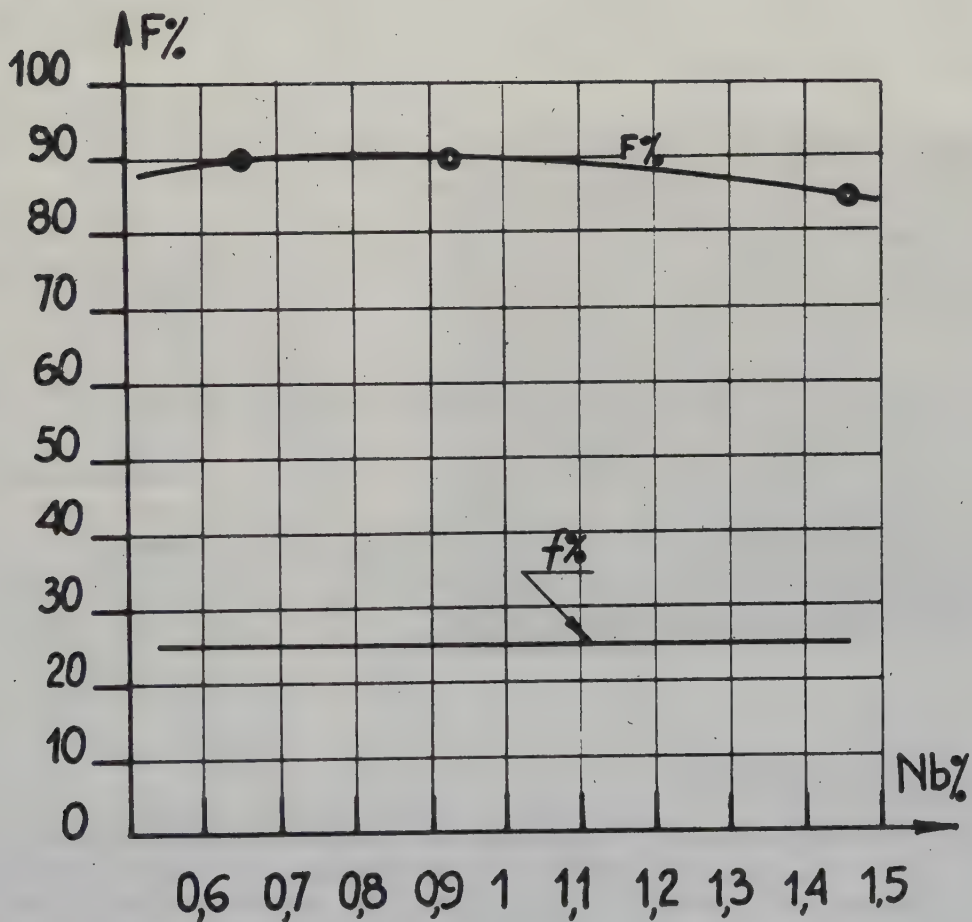


Figure n° 8

Pour des teneurs en niobium voisines de 1% l'indice de fissuration F varie peu avec le titre.

On retrouve cependant l'allure générale des courbes précédentes, à savoir que pour la teneur la plus élevée en élément d'addition la fissuration décroît légèrement.

L'indice de fissuration en cratère f varie dans le même sens, sa valeur moyenne est 25%.

3,4 - RESULTAT SUR ACIER AUSTENOFERRITIQUE Z 10 CND- 20 10-3

L'indice de fissuration F est nul, il n'y a pas de fissuration en cratère.

A la figure n° 3 nous avons indiqué sur le diagramme de DE LONG (20) le point représentatif du lot n° 32. Le diagramme indique que la structure contient 8 à 10% de ferrite. Nous avons donc bien une structure austeno-ferritique réputée non sensible au phénomène de fissuration à chaud ou en cours de solidification comme l'ont montré P. PUZAK, W.R. APBLETT, W.S. PELLINI (5).

Ainsi, avoir obtenu un indice $F=0$ signifie que l'essai de fissuration du Commissariat à l'Energie Atomique choisi pour cette étude n'est pas trop sévère.

Les résultats obtenus avec les métaux déposés de nuance 25% de Cr-20% de Ni sont donc significatifs pour l'emploi pratique.

3,5 - RESULTATS SUR ACIERS DONT LE RAPPORT $\frac{Si}{C} \approx 2,5 = Cte$

Ces résultats sont groupés au tableau n°4. On remarque qu'un faible indice de fissuration ($F \approx 30\%$) est atteint pour les lots 33-34-37-40; c'est-à-dire ceux dont les titres en carbone et en silicium sont faibles ($Si \leq 0,40\%$; $C \leq 0,20\%$).

Les autres lots ont un indice de fissuration élevé.

- ASPECT DES FISSURES

La tendance du métal déposé austénitique à se solidifier sous forme de longues basantes orientées est bien connue et a été étudiée par GAYLEY (23) et par de nombreux physiciens du métal.

Selon CHALMERS (24) le métal en contact avec le chanfrein du moule est très rapidement refroidi au-dessous de la température du liquidus. Le degré de surfusion est suffisant pour permettre à de nombreux cristaux de germer sur les parois du moule et grandir dans le liquide environnant sous forme de dendrites.

Plus l'axe dendritique est perpendiculaire aux isothermes, plus le degré de surfusion nécessaire à la croissance du cristal est faible. Les dendrites dont l'axe de croissance est perpendiculaire aux isothermes grandissent et grossissent aux dépens de celles moins bien orientées de sorte que, très rapidement, seuls ces cristaux persistent.

Ils croissent alors avec une section à peu près constante ce qui constitue la zone basaltique.

L'axe d'une basalte est parallèle à la direction cristallographique $\langle 001 \rangle$ du système cubique à faces centrées de l'austénite, comme indiqué à la figure n°9; GAYLEY (23) admet que les basaltes sont des cristaux aplatis et lamellaires dans le cas du soudage en chanfrein V.

Un examen des fissures sur des coupes transversales des éprouvettes montre qu'elles s'étendent le long des joints des basaltes, donc perpendiculairement aux isothermes. Un exemple de l'orientation des cristaux et des fissures est indiqué à la figure n° 10 qui représente une macrographie d'une coupe transversale.

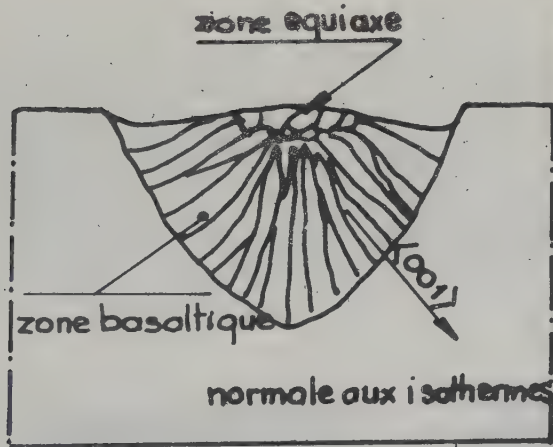


Figure n°9

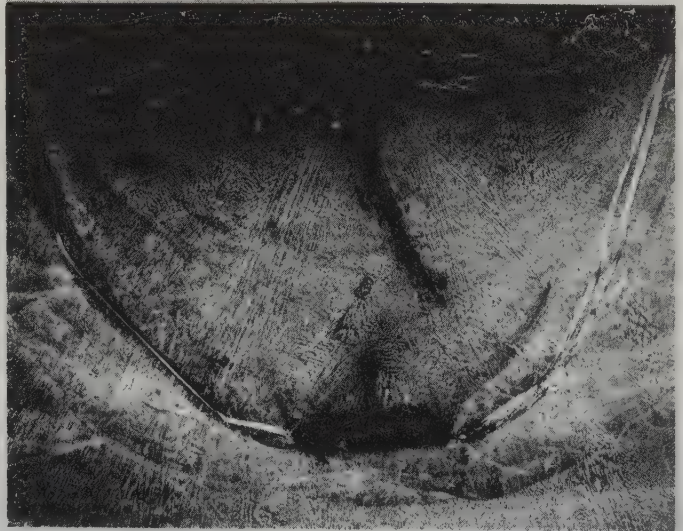


Figure n° 10

Les photographies de la figure n°11 représentent une vue de dessus des cordons de soudures fissurés. Les fissures sont bien

- soit longitudinales axiales
- soit normales aux isothermes de refroidissement.

ASPECT DES FISSURES

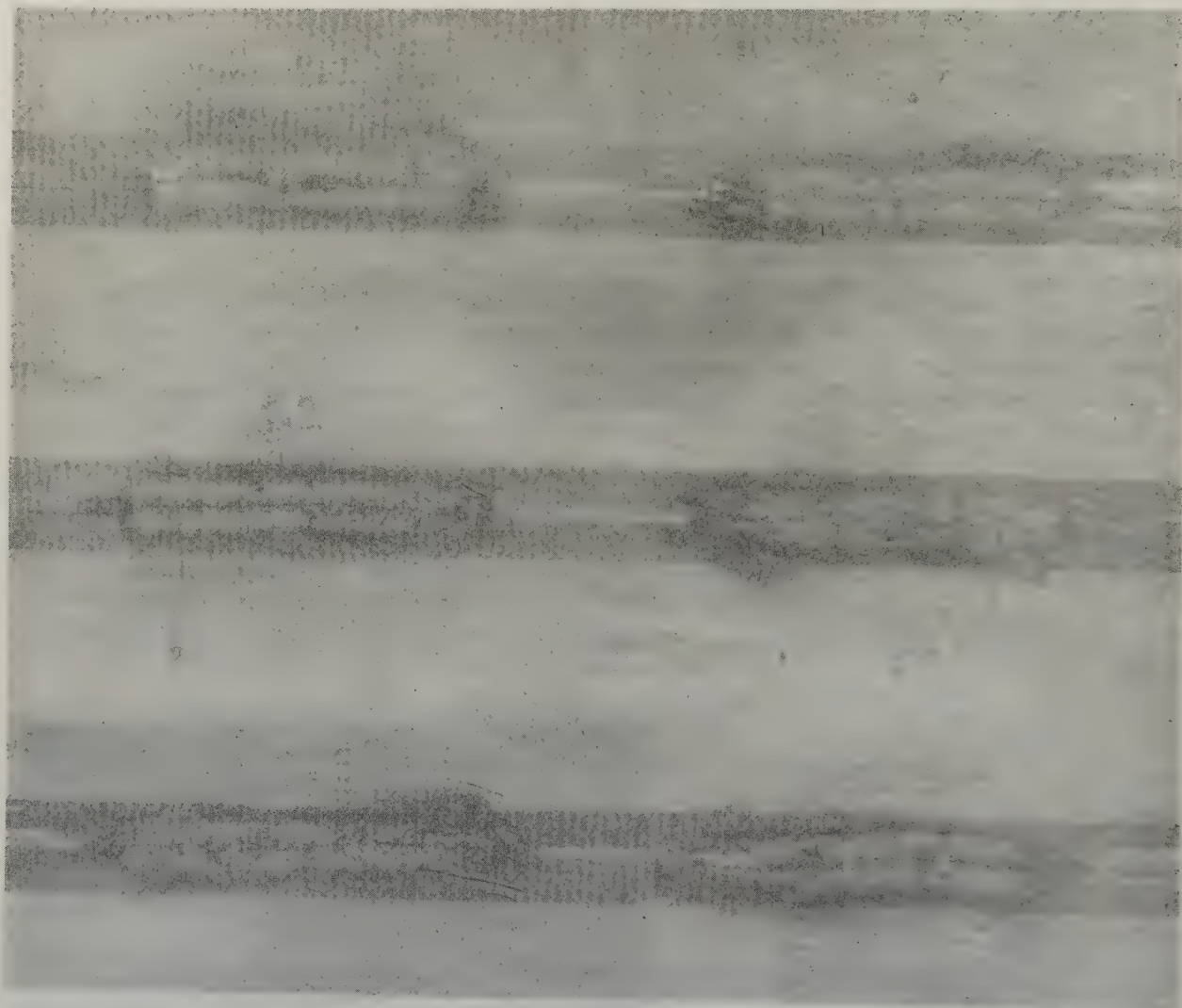


Figure 11,1

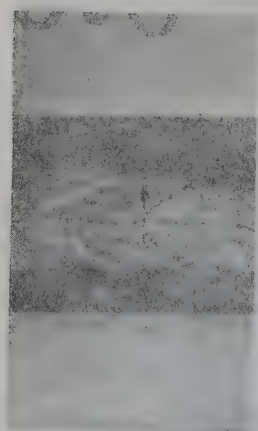


Figure 11,2

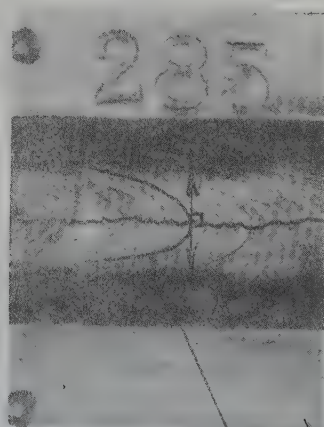


Figure 11,3

isotherme



Figure 11,4

A cause des concentrations de contraintes provoquées par la rainure située à la racine du cordon de soudure, la fissuration se fait le plus souvent dans le plan longitudinal axial du cordon, le long des basales, soit :

- en cours de solidification, c'est-à-dire dans l'intervalle liquidus-solidus.
- soit immédiatement après solidification, dans un intervalle sub-solidus de fragilité à chaud.

Un examen des cassures, après ouverture à la presse, indique la nature ligneuse de leur surface. L'alliage semble s'être clivé à haute température le long des joints de basales lamellaires.

Lorsque les fissures atteignent la surface des cordons, l'air en pénétrant, lorsque la température est supérieure à 500°C , oxyde leurs surfaces qui prennent une couleur verte caractéristique de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 .

La figure n° 12 traduit bien l'aspect fibreux des cassures.

PHOTOGRAPHIES D'ÉPROUVETTES DE FISSURATION $G_{2,5}$

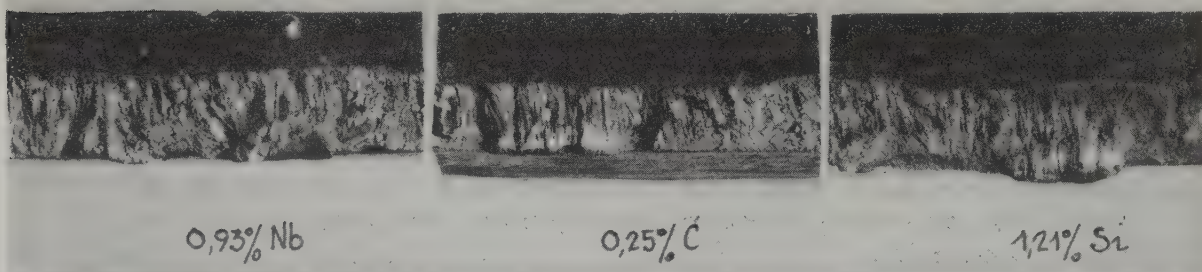


Figure n° 12

5 - CONCLUSIONS -

Les essais précédents nous permettent en conclusion de dire que :

- 1) l'acier austéno ferritique Z 10-CN D 20-10-3 est insensible au phénomène de fissuration
- 2) Dans les aciers austénitiques à 25% de Cr et 20% de Ni l'indice de fissuration croît pour des teneurs en silicium supérieures à 0,30%. L'essai adopté étant particulièrement sévère il semble que l'on puisse accepter industriellement cette teneur.

- 3) En présence de niobium l'indice de fissuration F est très élevé, de l'ordre de 90%. Cette addition est à proscrire dans l'acier de nuance Z 10 CN 25-20 déposé par soudure, au moins dans la gamme des teneurs étudiées, c'est-à-dire de sept à dix fois la teneur en carbone, teneurs nécessaires à la stabilisation des carbures.

- 4) La fissilité du métal de nuance 25% Cr 20% Ni est sensible à la teneur en carbone du dépôt.

Quel que soit le taux de silicium, elle est faible pour les faibles teneurs en carbone puis s'élève rapidement pour atteindre un maximum et ensuite diminuer notablement pour les teneurs très élevées. C'est le phénomène de " guérison liquide " signalé par BOTCHVAR (25) et d'autres auteurs.

Les courbes de fissilité obtenues ont même allure que celle signalée au chapitre I, figure n° 14.

5) Relation entre les teneurs en carbone et silicium

ROZET, CAMPBELL et THOMAS (26) lors d'une étude de l'influence de la composition du métal déposé par des électrodes à enrobage basique sur la résistance à la rupture et la ductilité de l'acier 15% Cr-35% Ni ont mis en évidence une zone de compositions pour lesquelles l'acier a une ductilité optimum.

Cette étude a été reprise récemment dans la "revue du nickel" (27) en soulignant que le meilleur équilibre entre la ductilité d'une part, et la compacité des soudures, d'autre part, se présente lorsque le rapport carbone/silicium est d'environ 0,5.

Cette zone de bonne ductilité serait approximativement centrée sur une droite d'équation

$$Si\% = 5,5 C\% - 0,7$$

en ce qui concerne les aciers du type 15% Cr-35% Ni

Nous avons pensé que la bonne ductilité remarquée par ROZET, CAMPBELL et THOMAS est due principalement à l'absence de microfissures dans l'acier déposé par soudure multipasses qui constituait les éprouvettes de traction.

Dans cette hypothèse on doit pouvoir établir une relation semblable pour les aciers 25% Cr- 20% Ni en utilisant les résultats des essais de fissuration. Pour cela nous avons pointé sur le graphique de la figure n°13 tous les indices moyens de fissilité F obtenus lors des essais de fissuration.

On a indiqué :

- suivant Ox : les teneurs en carbone des dépôts
- suivant Oy : les teneurs en silicium des dépôts
- suivant Oz : l'indice de fissuration moyen F obtenu sur plusieurs plaques d'essai.

Tous les résultats ont été groupés à la figure n° 13 qui indique à côté de chaque point expérimental l'indice F moyen obtenu. Les points relatifs aux résultats obtenus sur les électrodes de 3,2 mm de diamètre sont représentés par des cercles coupés en deux par un diamètre.

Nous avons repéré par un point noir les valeurs de $F \leq 30$ c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de l'indice f de fissuration en cratère, que l'on peut éliminer aisément par une technique bien connue d'arrêt de l'arc par retour en arrière. Nous remarquons que ces points sont situés dans une certaine zone du plan. Zone en forme de bande hachurée sur la figure n° 13, et située de part et d'autre d'une droite d'équation approximative

$$\text{Si} \approx 3 \text{ C}$$

La bande hachurée sépare le plan en deux régions :

- au-dessus, une plage de compositions pour lesquelles il y a fissuration par excès de silicium dans l'acier
- au-dessous, une plage de compositions pour lesquelles il y a fissuration par excès de carbone dans l'acier

L'existence de cette zone "non fissile" semble confirmer les résultats de ROZET, CAMPBELL et THOMAS sur un rapport $\frac{\text{Si}}{\text{C}}$ nécessaire à l'obtention d'une bonne ductilité.

Par contre, ces auteurs ont montré que la fissuration ne se produit que pour des points situés au-dessus de la bande de ductilité maximale.

Nous ne sommes pas de cet avis. Nous pensons qu'il est aussi nocif d'avoir un excès de carbone qu'un excès de silicium, tant que le phénomène dit de "guérison liquide" n'apparaît pas.

Il est à noter que le rapport stoechiométrique du carbure de silicium CSi obtenu en faisant le rapport des masses atomiques est $\text{Si/C} = 28,06/12 = 2,34$

Ce rapport n'est pas très différent du rapport $\text{Si/C} \approx 3$ trouvé pour assurer la fissilité minimale. Il se pourrait que pour les compositions chimiques de métal déposé ayant ce rapport le composé CSi se forme en îlots interdendritiques, éliminant ainsi à la fois la nocivité du silicium et celle du carbone.

Nous essayerons d'approfondir ce point par radiocristallographie.



CHAPITRE III

CARACTERISTIQUES MECANIQUES A TEMPERATURE ELEVEE

1 - GENERALITES

Les essais de fissuration nous ont montré que les compositions d'acier 25% Cr- 20% Ni déposé par soudure, sensibles au phénomène de fissuration à chaud présentaient des surfaces de cassures gris-vert et d'aspect fibreux ou ligneux.

La couleur gris-vert est l'indice d'une oxydation à haute température des parois des cassures. L'oxyde formé est très probablement Cr_2O_3 . Cet oxyde est vert lorsque la composition est stoechiométrique (28). Mais sa teinte est plus ou moins éclatante selon les perturbations locales et les défauts de réseau dans le cristal. Cet oxyde peut subir des écarts de composition par lacunes de chrome et devenir alors noir ou gris.

L'aspect fibreux des cassures, comme l'indique WILLIAMS(29)-RIEPEL-VOLDRICH, laisse penser que la fissuration de la zone fondue se produit à haute température au cours du refroidissement du métal déposé.

Dans le but de déterminer les causes de la fissuration qui, pense-t-on, se produit comme dans les pièces moulées (30), d'après APBLETT et PELLINI, au voisinage du solidus il est nécessaire de déterminer les propriétés de l'acier déposé aux hautes températures.

Il est raisonnable d'utiliser un essai de traction à température élevée comme l'ont déjà fait certains chercheurs américains (31 à 39) et français (40).

D'après ces auteurs (32) la résistance à la fissuration d'une soudure serait mieux représentée par la ductilité (striction) que par la résistance du matériau.

Tenant compte des recherches précédentes et des observations qui en découlent l'étude décrite ci-dessous a été conduite en utilisant :

- l'essai de traction rapide à chaud et en mesurant la ductilité dynamique de l'acier déposé ,
- l'essai de traction lente à chaud et en évaluant la résistance maximale de l'acier ainsi que son allongement ou ductilité statique.

2 - DETERMINATION DE LA DUCTILITE DYNAMIQUE

2,1 - OBJET DES ESSAIS

Les essais ont pour objet :

- d'étudier l'effet d'un cycle température-temps rapide, voisin de celui s'établissant dans une soudure en cours de solidification et refroidissement sur de petites éprouvettes d'acier déposé par soudure.

- d'essayer de déterminer le mécanisme responsable de la fissuration à chaud de ces soudures.

Pour obtenir les conditions de solidification et de refroidissement d'une soudure il est souhaitable de partir de l'état fondu. Les mesures sont faites en cours de refroidissement. La vitesse de refroidissement dans la plage située proche du solidus doit être très grande afin de respecter le gradient thermique imposé à un cordon de soudure en cours de refroidissement.

L'idéal est de maintenir l'éprouvette légèrement en fusion et d'exécuter les essais en cours de refroidissement à partir de cet état. Dans le but d'obtenir un refroidissement rapide les éprouvettes doivent être soumises à un cycle thermique rapide et le volume de métal intéressé par ce cycle doit être le plus petit possible.

Nous avons essayé de réaliser ces conditions dans un appareil que nous avons construit pour évaluer la ductilité d'un cordon de soudure simulé par l'éprouvette, à défaut de disposer de la machine "Duffers Model 510 Gleeble" (version commerciale de la machine décrite par NIPPES (31).

2,2 - DESCRIPTION DES ESSAIS

La figure n° 1 représente l'appareil qui permet d'évaluer la ductilité des différents aciers, déposés par soudure, entre 900° C et la température de liquidus de la matrice.



Figure n° 1

L'éprouvette chauffée par effet JOULE est tirée à l'aide d'un vérin pneumatique avec une vitesse de déformation de 2000 %/s environ.

La température de l'éprouvette est mesurée au moyen d'un pyromètre à disparition de filament.

L'éprouvette utilisée est présentée à la figure n° 2.

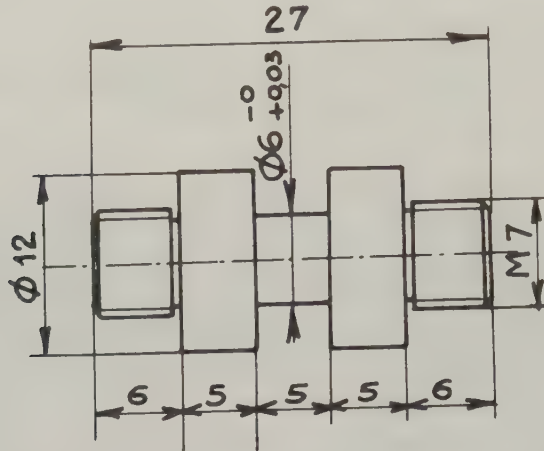


Figure n°2

2,21 - CYCLE THERMIQUE

Deux types d'essais ont été exécutés.

a) essais à température montante, ou au chauffage :

L'éprouvette est chauffée rapidement, à la température choisie pour la traction puis tirée. Le cycle thermique imposé correspond à la partie OA de la courbe température-temps.

b) essais à température descendante, ou au refroidissement

L'éprouvette est chauffée puis refroidie suivant la partie AB du cycle thermique indiqué.

Le cycle thermique présenté à la figure n° 3 a été établi après plusieurs essais de chauffage et de refroidissement rapides. Il est semblable à celui relevé par NIPPES (31) et SOPHER (33) pour le refroidissement d'un cordon de soudure. Le gradient thermique obtenu au refroidissement avec notre installation étant voisin de celui d'un cordon de soudure en cours de refroidissement on peut penser que l'essai est représentatif des phénomènes qui se développent "in situ" dans le métal déposé.

Pour chaque température d'essai trois à quatre éprouvettes ont été rompues.

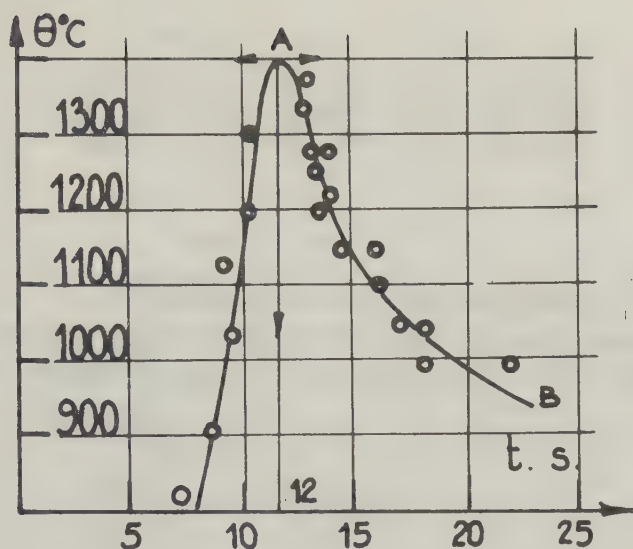


Figure n° 3

2,22 - MESURE DE LA DUCTILITE DYNAMIQUE

En appelant :

- So la section initiale de l'éprouvette non rompue et non fragilisée,
- Sf la section de l'éprouvette après fragilisation et rupture, au droit de la rupture.

La ductilité à la température d'essai peut être définie par la contraction relative.

$$\Sigma \% = \frac{S_o - S_f}{S_o} \times 100$$

Pour obtenir la variation de ductilité de l'alliage en fonction de la température d'essai $\theta^{\circ}\text{C}$ il suffit de tracer les courbes $\Sigma \% = f(\theta^{\circ}\text{C})$, pour des essais :

- à température montante
- à température descendante

2,3 - NUANCES ETUDIEES.

Bien que disposant de nombreux lots nous avons limité les essais à quelques dépôts significatifs.

a) aciers à teneur en silicium variable

Des essais de traction rapide ont été exécutés sur les dépôts d'acier correspondant aux lots suivants :

Lots n°	Si%
2	0,15
7	0,58
9	1,21
10	2,35

b) aciers à teneur variable en carbone

Nous avons limité les essais à des dépôts à faible teneur en silicium afin d'éliminer l'influence de cet élément.

Lots n°	C%	Si%
5	0,10	0,30
16	0,21	0,30
17	0,34	0,30
18	0,45	0,30

c) aciers à teneur variable en niobium

Tous les lots ont fait l'objet d'essais

Lots n°	Nb%
29	0,65
30	0,93
31	1,46

d) acier Z 10 CND 20-10-3-

La ductilité du lot 32 méritait d'être étudiée pour comprendre que cette nuance non fissile est aussi très ductile à haute température. On met ainsi en valeur l'intérêt de l'essai de traction rapide à chaud pour évaluer l'aptitude au soudage et au forgeage des aciers.

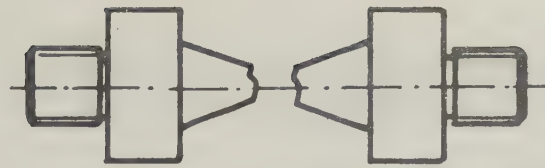
2,4 - RESULTATS OBTENUS

2,41 - DIFFERENTS MODES DE RUPTURE DES EPROUVETTES

On peut, par l'aspect géométrique de la rupture, distinguer deux modes différents :

a) rupture après déformation plastique importante

Les éprouvettes présentent une striction très importante. L'alliage est ductile à la température d'essai. (voir figure n°4). Ce mode de rupture est obtenu habituellement pour les alliages à faible taux de consolidation et pour les matériaux très visqueux pour lesquels la déformation n'est réellement que plastique et ductile.



rupture ductile a

Figure n° 4.



rupture fragile b

b) Rupture intercrystalline, par cisaillement le long des joints

La rupture a lieu pratiquement sans déformation. L'alliage n'est pas ductile à la température considérée. Les cassures sont d'aspect fibreux et interdendritique. Elles peuvent être amorcées par :

- un précipité intergranulaire. Les fissures peuvent se former soit au sein de ces précipités s'ils sont clivables soit par décollement de l'interface précipité-matrice métallique si la tension d'interface est faible..

- un constituant à bas point de fusion situé aux joints des dendrites, dont la fusion diminue brutalement l'énergie interfaciale.

Dans les deux cas il y a création d'une discontinuité dans le matériau tendu et formation de deux nouvelles surfaces; l'étude générale de GRIFFITH (41) peut donc s'appliquer; la rupture s'amorce sur une imperfection locale et se développe le long des joints de grains.

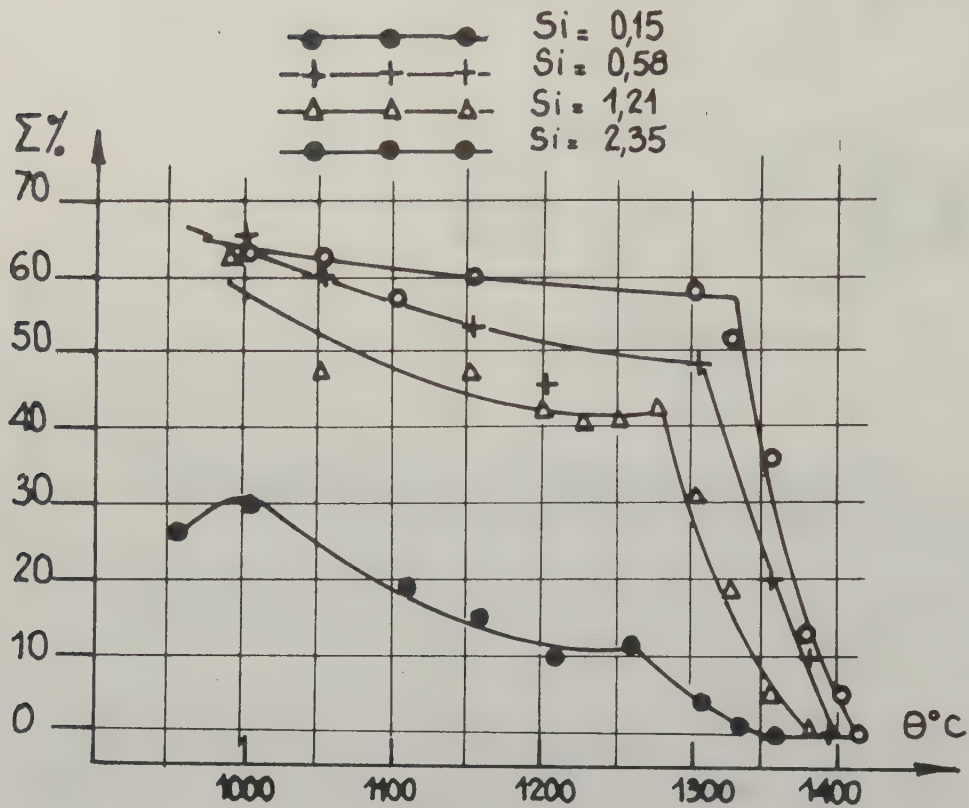
2,42 - INFLUENCE DES DIFFERENTS ELEMENTS D'ALLIAGE ETUDIES

Les courbes 5 à 21 donnent l'ensemble des résultats. Les points représentent les valeurs expérimentales moyennes. Les courbes en trait plein indiquent l'évolution de la ductilité moyenne du matériau en fonction de la température.

Sur quelques courbes nous avons indiqué en traits fins les limites supérieures et inférieures expérimentales, c'est-à-dire la dispersion des résultats.

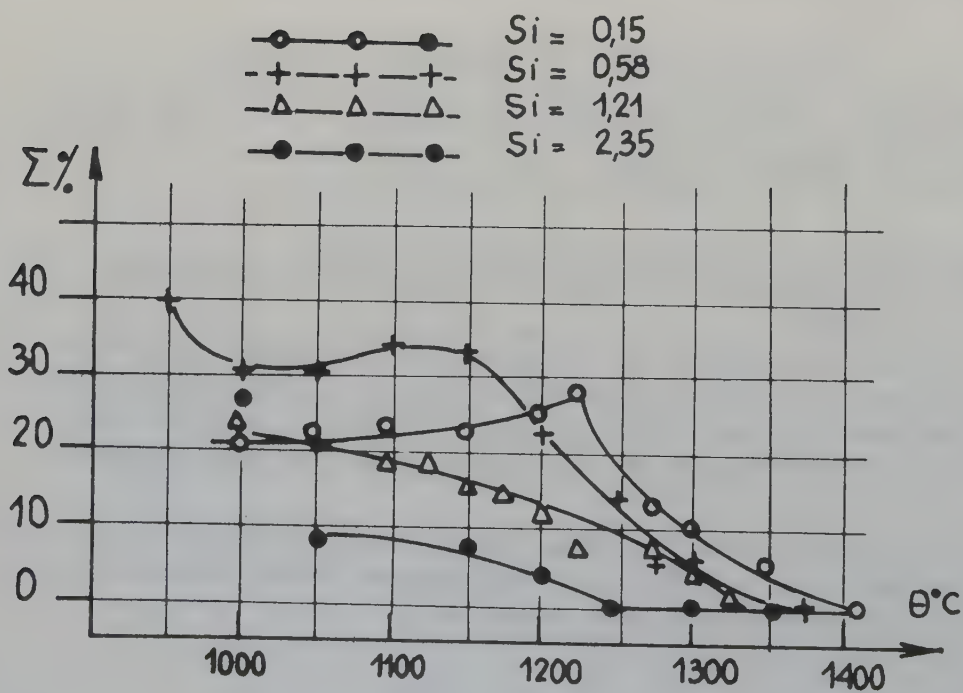
CHAUFFAGE

Figure n° 5

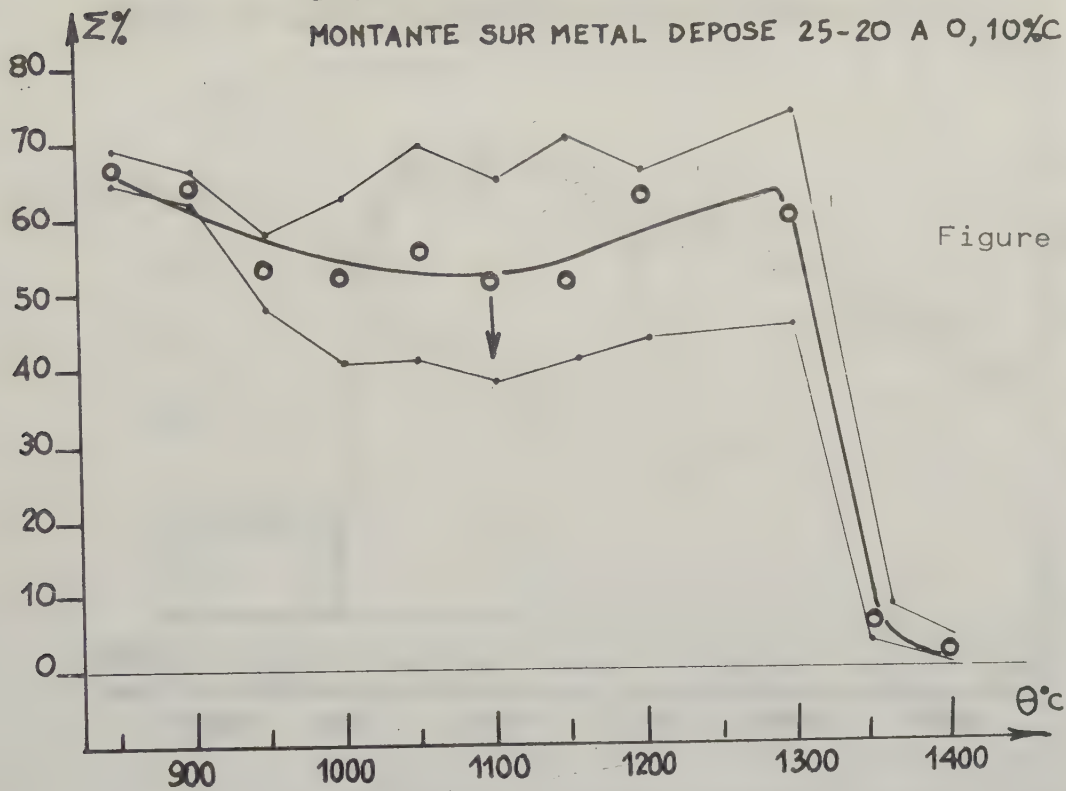


REFROIDISSEMENT

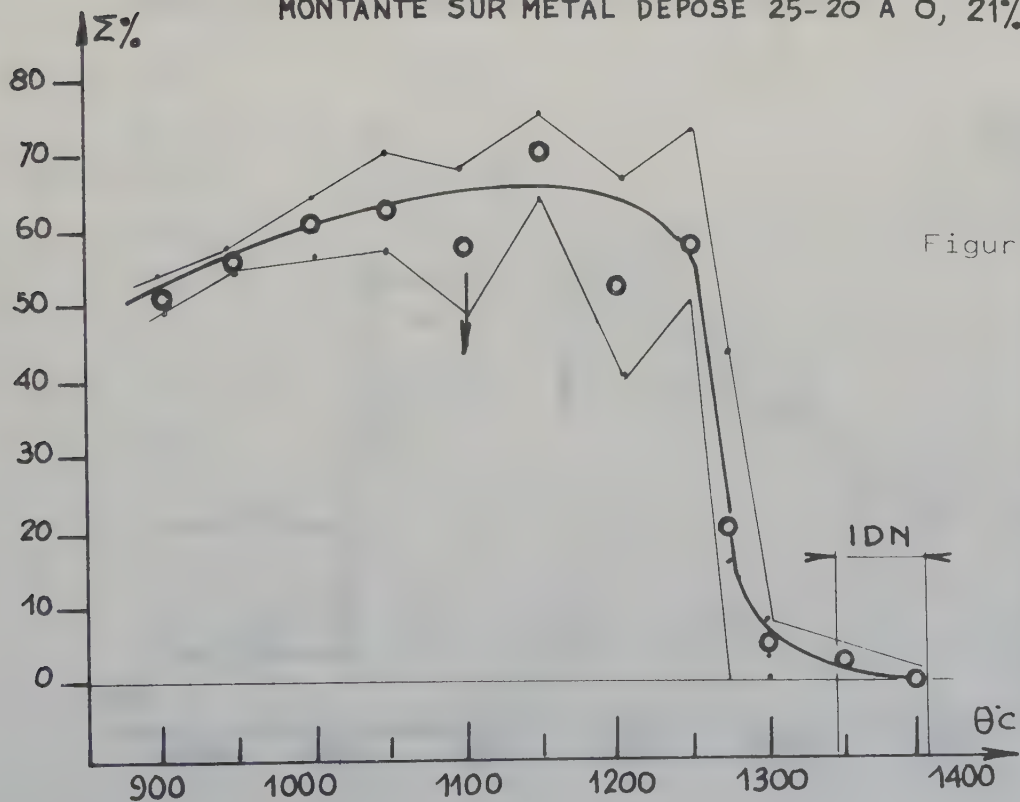
Figure n° 6



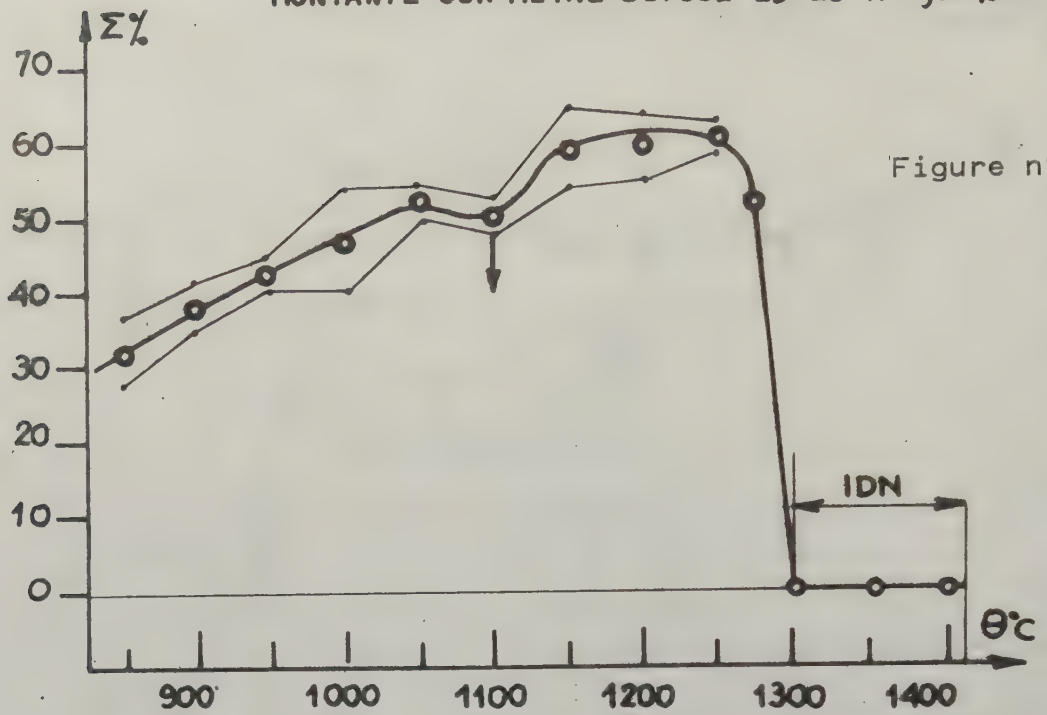
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
MONTANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A O, 10%C



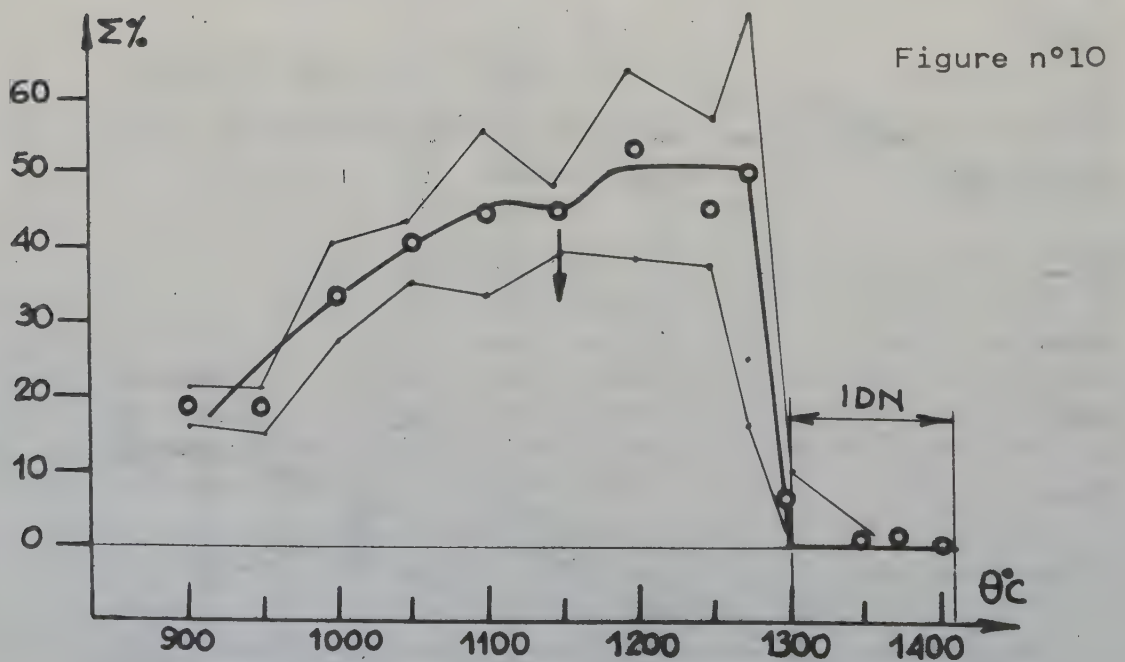
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
MONTANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A O, 21%C



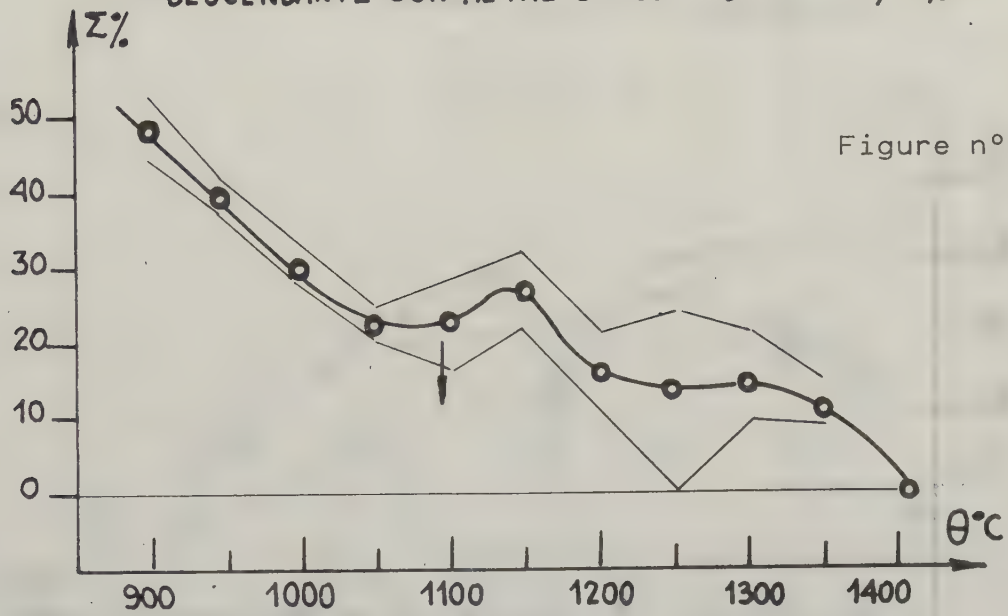
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
MONTANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A 0,34%C



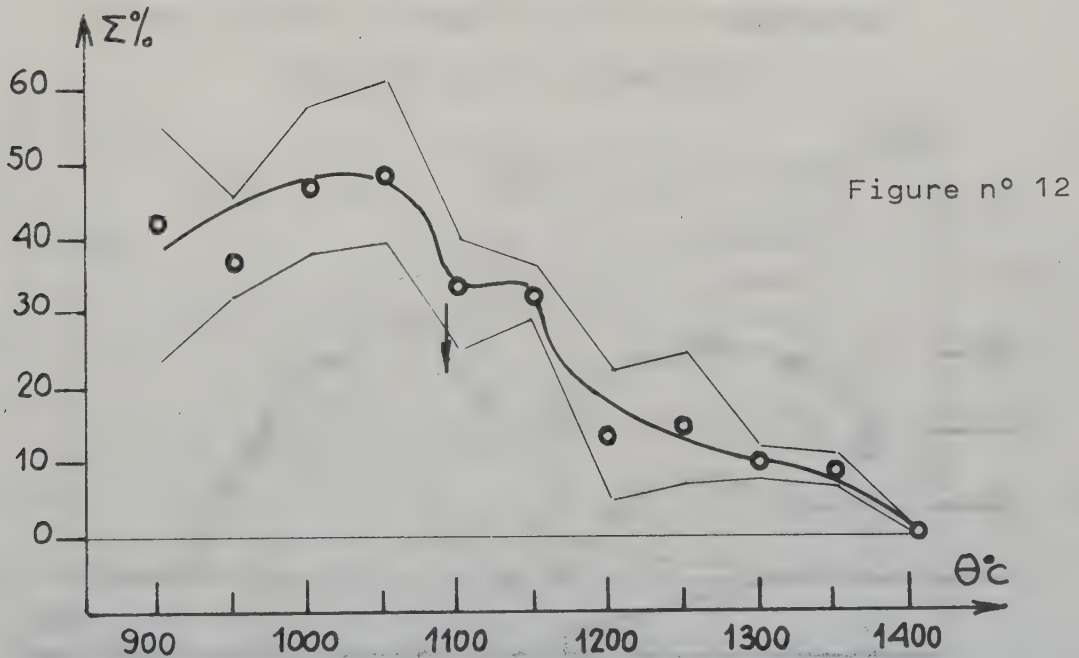
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
MONTANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A 0,45%C



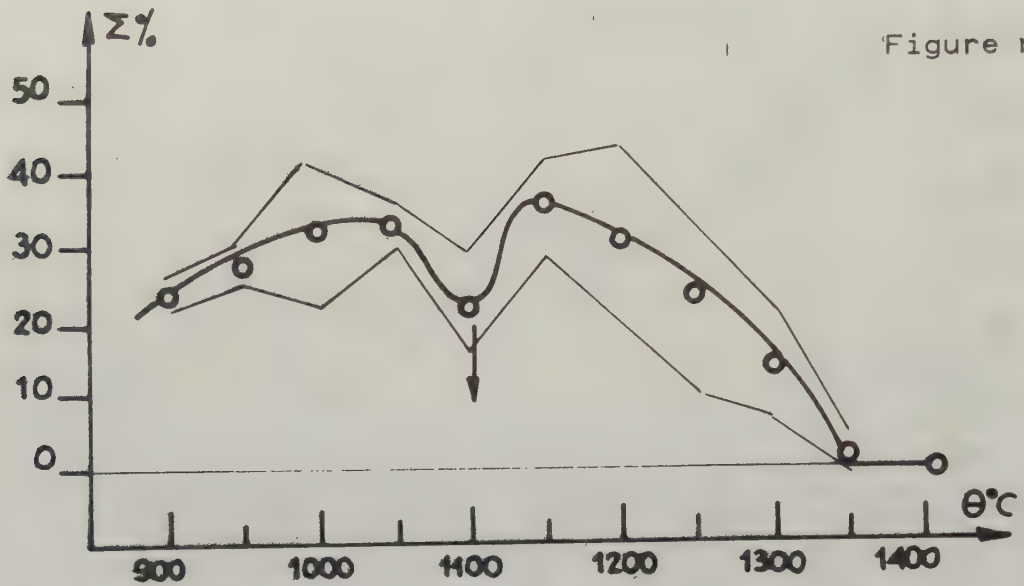
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
DESCENDANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A 0,10%C



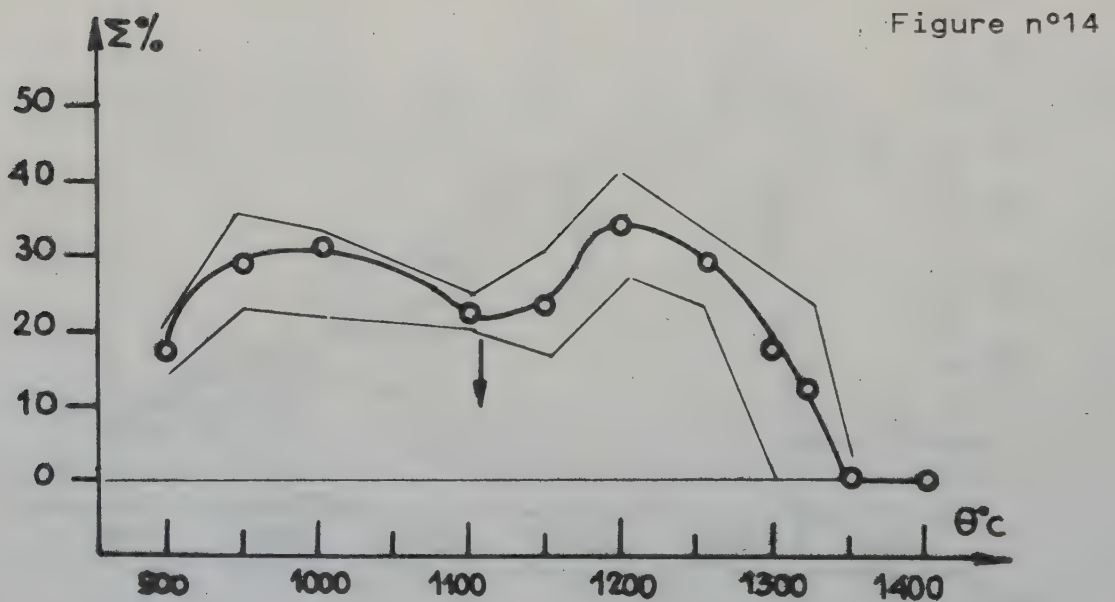
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
DESCENDANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A 0,21%C



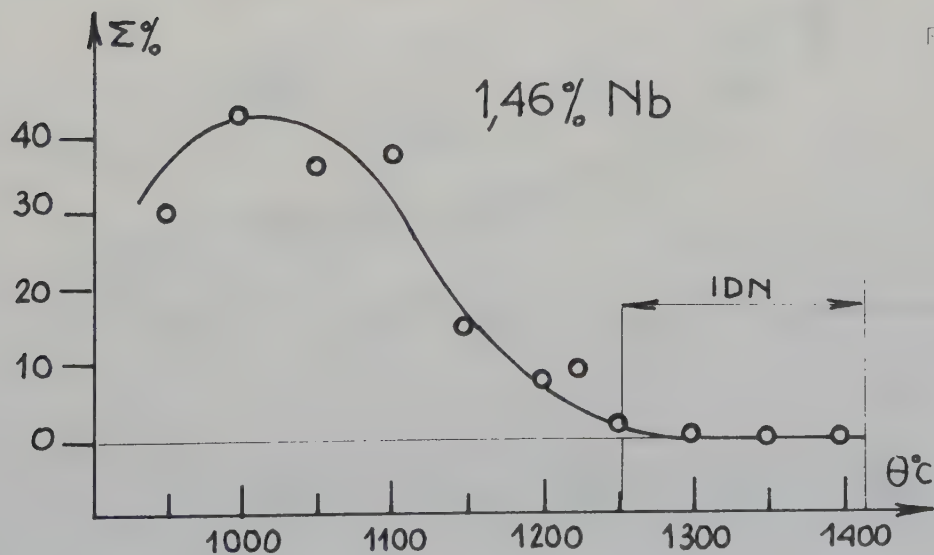
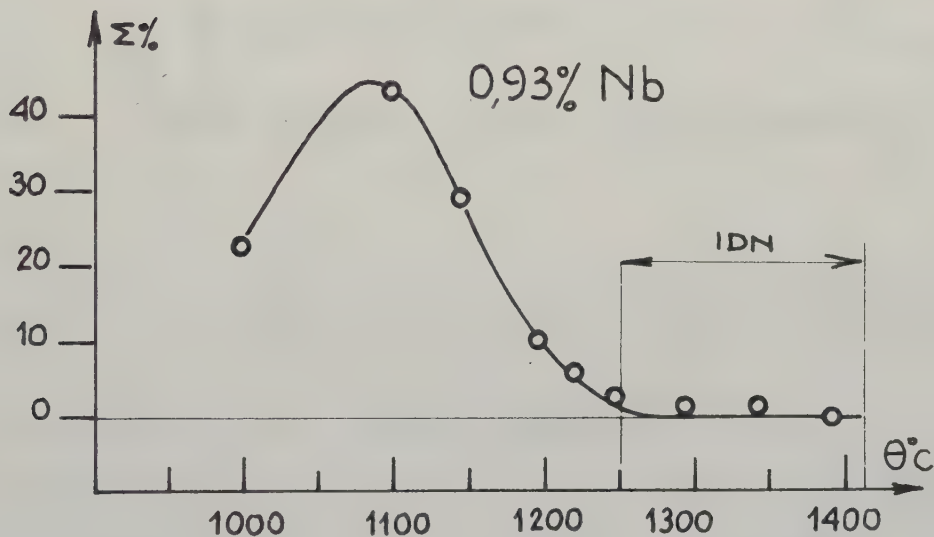
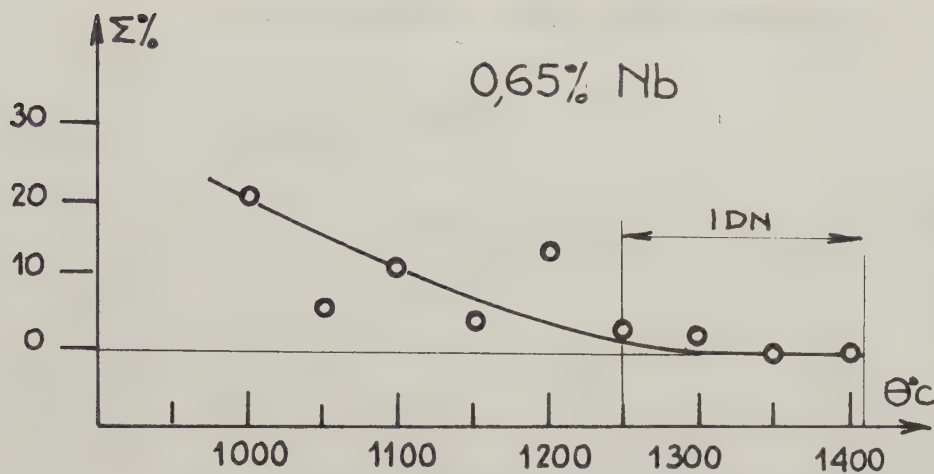
ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
DESCENDANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A 0,34%C



ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
DESCENDANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A 0,45%C



ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
MONTANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A



ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE
DESCENDANTE SUR METAL DEPOSE 25-20 A

Figure n°18

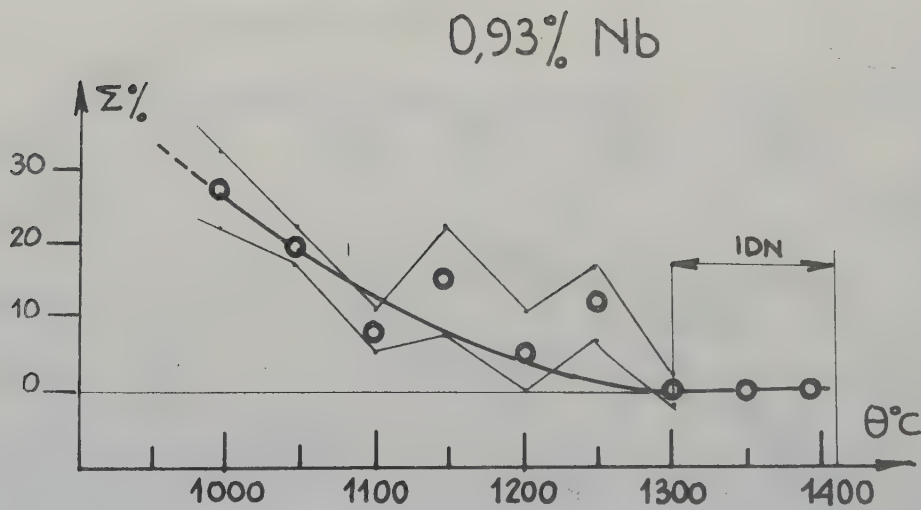
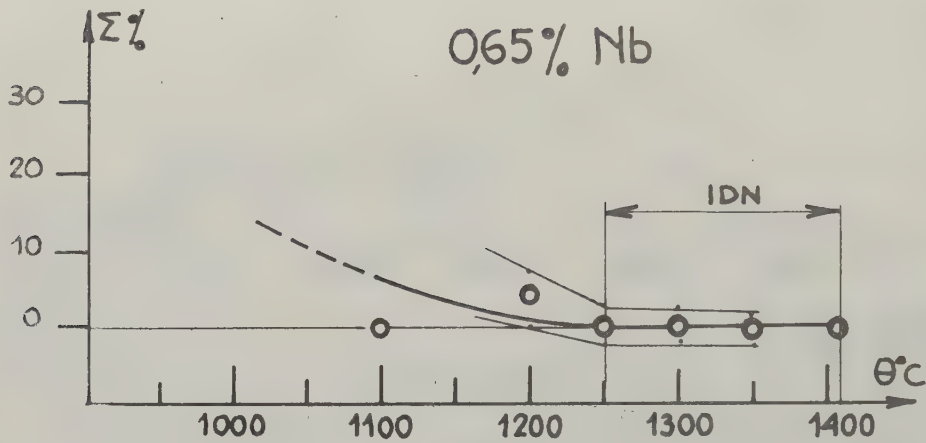


Figure n°19

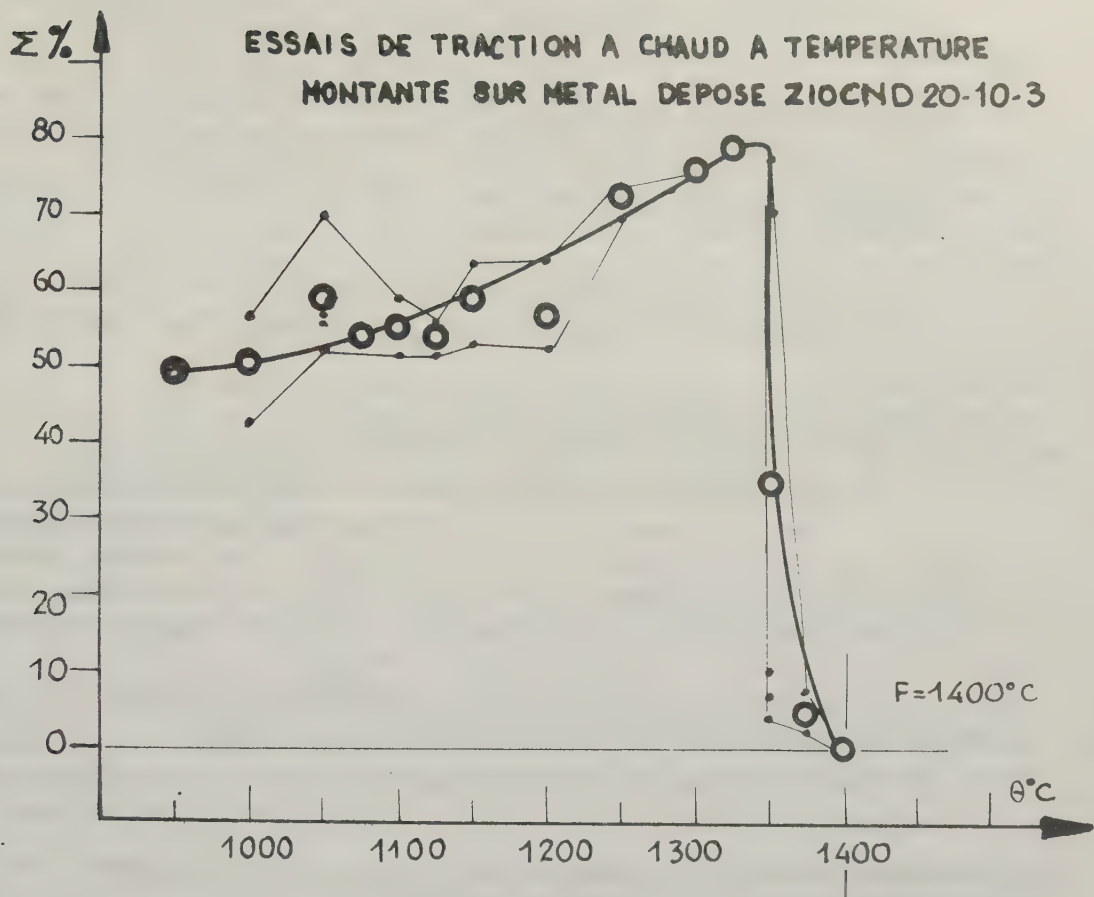


Figure n°20

ESSAIS DE TRACTION A CHAUD A TEMPERATURE DESCENDANTE SUR METAL DEPOSE ZIOCND 20-10-3

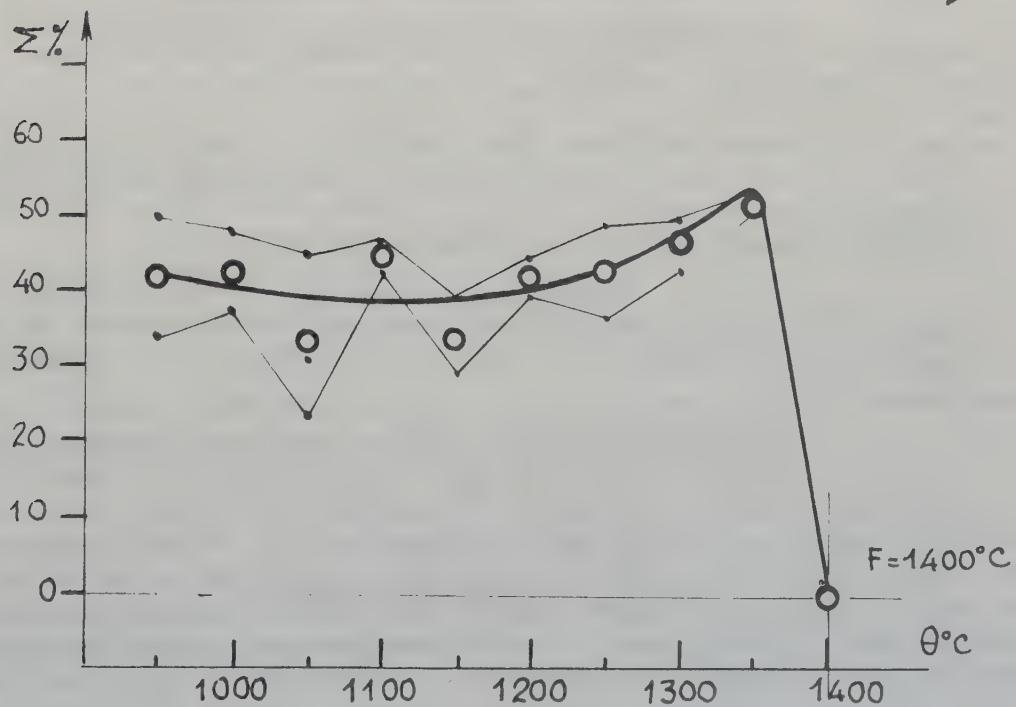


Figure n°21

- l'influence du silicium sur la ductilité dynamique de l'acier 25-20 est indiquée aux figures 5 et 6.
- l'influence du carbone est mise en évidence pour quelques taux de carbone aux figures 7-8-9-10-11-12-13-14-
- l'influence du niobium est signifiée par les figures 15-16-17-18-19-
- l'évolution de la ductilité dynamique de l'acier austeno-ferritique Z 10 CND 20-10-3 est tracée sur les graphes 20 et 21.

2,5- INTERPRETATION DES RESULTATS

a) Acier Austenoferritique Z 10 CND 20-10-3

Les figures n°20 et 21 représentent les courbes de déformabilité obtenues au chauffage et au refroidissement. Ces courbes ont même allure bien que celle obtenue au refroidissement se place au-dessous de celle obtenue au chauffage.

Elles présentent deux caractéristiques des aciers peu sujets au phénomène de fissuration à chaud :

- un front de ductilité vertical, sans intervalle de ductilité nulle,
- une ductilité relativement bonne dans la gamme des températures élevées (1000 - 1400°).

b) Influence du silicium sur la ductilité dynamique de l'acier 25-20

Les résultats des essais au chauffage sont les plus révélateurs parce qu'ils représentent un acier qui n'a subi qu'un cycle thermique après solidification.

Un chauffage très rapide peut permettre la fusion d'eutectique ségrégé sans qu'une diffusion importante ait le temps de se produire. Cette fusion doit créer une baisse brutale et importante de ductilité du matériau.

L'acier déposé est d'autant moins ductile que la teneur en silicium est plus élevée; les courbes se plaçant les unes au-dessous des autres par ordre croissant du silicium.

Les résultats des essais au refroidissement sont plus difficiles à interpréter parce que l'acier a subi un cycle thermique plus complexe. La ductilité du matériau est fortement abaissée, phénomène déjà signalé par B. YENISCAVICH (42). Pour les teneurs élevées en silicium un large intervalle de ductilité nulle est décelé, signe de fusion d'un eutectique interdendritique ségrégé, ou d'un matériau intergranulaire plus fusible que la matrice.

c) Influence du carbone sur la ductilité

Au chauffage l'acier déposé est d'autant moins ductile que la teneur en carbone est plus élevée.

A) l'acier du lot n°5-à 0,10% de carbone- présente un front de ductilité presque vertical indiquant que pour une température légèrement inférieure à la température de solidus ($F = 1410^{\circ}\text{C}$) le matériau acquiert rapidement une bonne ductilité.

A 1300°C la ductilité est $Z' = 60 \%$.

Aucun intervalle de ductilité nulle n'est décelé. Il ne doit pas exister d'eutectique ségrégué. Par contre, du fait de la ségrégation mineure les joints de dendrites et de basaltes ont une composition chimique différente de la composition au centre des grains.

Ce dernier point sera expérimentalement confirmé par des analyses à la microsonde de CASTAING, au chapitre VI.

Les joints, de titre plus élevé en carbone que la matrice, ont une température de solidus plus basse que cette dernière. La fusion des joints caractérise la perte brutale de ductilité vers 1350°C et la courbe présente un "genou" comme l'a montré WILLIAMS (35).

B) Pour la nuance n° 16 ($\text{C}\% = 0,21$) et les nuances plus riches en carbone un important intervalle de ductilité nulle est décelé. Cet intervalle de 1300 à 1410°C caractérise bien la présence d'une ségrégation d'eutectique dont la température de fusion commençante, dans les conditions de l'essai, est approximativement de 1300°C .

On peut aussi constater que la ductilité maximale de l'alliage, située vers 1200°C , diminue notablement avec le titre en carbone. Ce phénomène est dû vraisemblablement au durcissement apporté par de nombreux carbures qui bloquent l'écoulement plastique du matériau.

Les courbes de ductilité au refroidissement confirment bien celles obtenues au chauffage, à savoir que :

- la ductilité du matériau est d'autant plus faible que le titre en carbone de l'alliage est élevé,
- un intervalle de ductilité nulle est mis en évidence pour les teneurs en carbone les plus importantes.

Cependant il faut remarquer aussi :

- que les résultats sont moins révélateurs qu'au chauffage. L'intervalle de ductilité nulle n'est pas aussi large. Nous pensons pouvoir expliquer ce phénomène comme suit : au cours du chauffage à haute température qui précède l'essai les ségrégations eutectiques diffusent et entrent partiellement en solution.

Au cours de la traction la vitesse de refroidissement inférieure à la vitesse de solidification, la température nettement plus faible que celle du bain liquide de soudure, ne permettent pas une précipitation de carbures eutectiques égale à celle mise précédemment en solution.

En conclusion, après un chauffage à haute température, la quantité d'eutectique ségrégué est moins importante.

- l'existence d'un trou de ductilité vers 1100° C. Ce "trou" peut aussi être décelé lors des essais au chauffage, nous l'avons repéré par des flèches sur les diagrammes, mais il est beaucoup moins accusé qu'au refroidissement.

Nous pensons qu'il s'agit d'une fragilité créée par la précipitation de carbures. Un phénomène analogue de durcissement par précipitation de carbures est signalé dans la littérature par R. CASTRO, P. QUINTON, R. POUSSARDIN (40) pour un acier Z 2 CN 13-18 et par W. YENISCAVICH (42) pour des alliages du type 80-20.

- à toute température d'essai le matériau est moins ductile après un cycle "chauffage suivi d'un refroidissement" qu'après un seul chauffage".

Au cours du chauffage de l'éprouvette à haute température, avant traction, l'alliage peut recristalliser partiellement. Cette recristallisation sera d'autant plus importante que :

- la température atteinte est plus élevée et supérieure à la température de recristallisation de l'alliage
- le maintien à cette température est plus long
- la vitesse de déformation au cours de la traction est plus faible.

Ces phénomènes sont liés au temps par une loi exponentielle parce que la recristallisation est contrôlée par un processus de diffusion.

Donc, lorsqu'une éprouvette est chauffée au voisinage du solidus, recristallisation et grossissement de grain peuvent s'opérer. La courbe de recristallisation (voir figure n°22) est déplacée vers les plus hautes températures. Le maximum de ductilité des éprouvettes essayées au refroidissement est abaissé.

Nous pouvons dire en conclusion que les essais de ductilité à chaud sur métal déposé par soudure indiquent une corrélation entre la ductilité à haute température et la sensibilité à la fissuration des soudures.

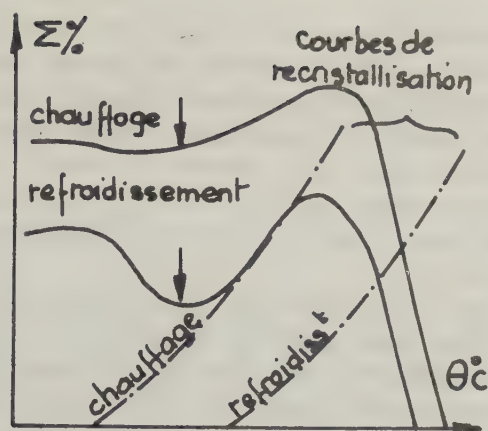


Figure n°22

Pour des teneurs en carbone égales ou supérieures à 0,20% l'acier déposé par soudure présentait, nous l'avons vu au chapitre I- tableau n°2 - une forte sensibilité à la fissuration ($F > 65\%$).

Cette forte sensibilité est à relier à l'apparition d'un intervalle de ductilité nulle, révélant l'existence d'un eutectique ségrégué aux joints des grains et fondant vers 1300°C.

Deux régions distinctes de faible ductilité ont été trouvées dans les alliages 25-20.

- une région à haute température attribuée à la liquation d'un eutectique intergranulaire,
- une région à température moyenne (1100°) où la baisse de capacité de déformation serait provoquée par une précipitation de carbures.

Cette zone a peu d'intérêt du point de vue de la fissibilité des soudures, mais doit être évitée par le "forgeron" qui aurait à déformer à chaud de l'acier 25-20.

Le "trou de ductilité" à 1100°C est d'autant plus important, semble-t-il, que la teneur en carbone de l'acier est élevée, c'est-à-dire que la précipitation de carbures est intense.

d) Influence du niobium sur la ductilité

Les essais à température montante et descendante indiquent un grand palier de ductilité nulle qui caractérise l'existence d'un agrégat eutectique ségrégué fondant vers 1250°C.

Nous avons eu quelques difficultés à établir ces courbes de déformabilité à chaud parce que de nombreuses éprouvettes étaient, avant essai, c'est-à-dire à l'état brut de solidification, déjà fissurées. Bien entendu, nous avons éliminé les éprouvettes qui présentaient une fissuration apparente sur la surface mais nous avons peut-être retenu des éprouvettes dont les fissures n'étaient qu'internes.

Le phénomène de fissuration des éprouvettes dû aux contraintes internes libérées par le soudage et au fait que les films eutectiques ségrégés ont un point de fusion très bas, a une intensité maximale pour le lot n°29 contenant 0,65% de niobium. Les lots 30 et 31, à plus forte teneur en niobium, ont donné des éprouvettes plus saines, probablement parce que la quantité d'eutectique est suffisante pour que le phénomène de "guérison liquide" ait lieu.

Ceci explique la différence de forme de la courbe de la figure n° 15 avec celle des courbes n° 16 et 17.

Nous avons cependant, dans tous les cas, décelé avec certitude la température de ductilité nulle du matériau : 1250°C.

La température de solidus étant voisine de 1400°C, l'intervalle de fragilité à chaud est 1400-1250 = 150°C. Intervalle très important qui explique la grande fissilité de soudures (F = 90%) d'acier 25-20 contenant du niobium.

3 - RESISTANCE ET DUCTILITE STATIQUES

3,1 - ACIERS ESSAYES

Selon C.H.KREISCHER (38) l'étude de la déformabilité à chaud ne permettrait pas toujours d'expliquer le comportement des alliages et la résistance à la rupture serait aussi importante pour prédire la susceptibilité à la fissuration en cours de solidification.

C'est pourquoi, voulant compléter nos résultats, nous avons entrepris de mesurer la résistance à la traction de deux nuances d'acier 25-20.

- une nuance à teneur élevée en carbone C% = 0,54 lot 49 de composition chimique suivante :
Cr = 24,95 % Ni = 20,35% Si = 0,94 % Mn : 1,60 % C= 0,54%
- une nuance à teneur élevée en niobium Nb % = 1,46 lot 31.

Selon WILLIAMS (35) les courbes de résistance en fonction de la température présentent, pour les aciers austénitiques au Cr-Ni, un "genou de discontinuité", suivi d'une baisse brutale de résistance jusqu'à la température de résistance nulle (voir figure n°23).

Selon WILLIAMS, l'acier est d'autant plus sensible à la fissuration que la différence E entre température de résistance nulle et température de ductilité nulle est grande.

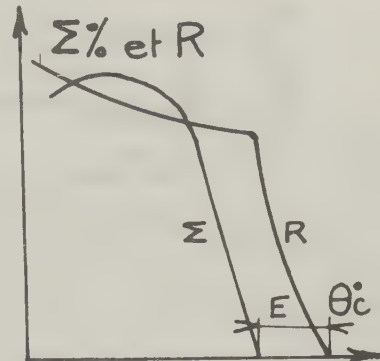


Figure n°23

3,2 - METHODE EXPERIMENTALE

WILLIAMS et KREISCHER préconisent d'évaluer la résistance à l'aide d'une machine de traction rapide type R.P.I. ou GLEEBLE.

Ne pouvant disposer d'un tel matériel répandu à de rares exemplaires, nous nous sommes contentés d'un essai de traction lente à l'aide d'une micro-machine ADAMEL MG3.

L'éprouvette de traction à chaud est placée dans un four à résistances à réglage automatique attendant à la machine et portée à la température d'essai avant traction.

Les dimensions des éprouvettes étaient fixées par le matériel utilisé, leur diamètre n'étant que de 6mm, il nous a été possible d'obtenir des lingotins de structure uniaxe, analogue à la structure basaltique d'un cordon de soudure en une passe en soudant verticalement dans un moule démontable en cuivre, comme indiqué à la figure n°24. On a ainsi obtenu en 3 reprises des lingots bruts de 12 mm de diamètre et 65 mm de longueur.

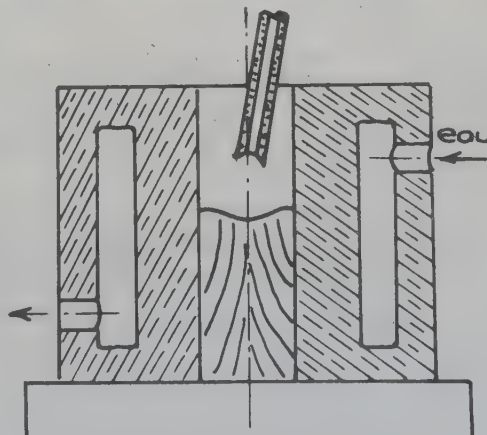


Figure n° 24

A chaque reprise le moule était démonté, le lingot plongé dans l'eau froide puis séché avant mise en place dans la lingotière. La partie centrale du lingot, correspondant à la partie centrale de l'éprouvette, ne présentait pas de reprise.

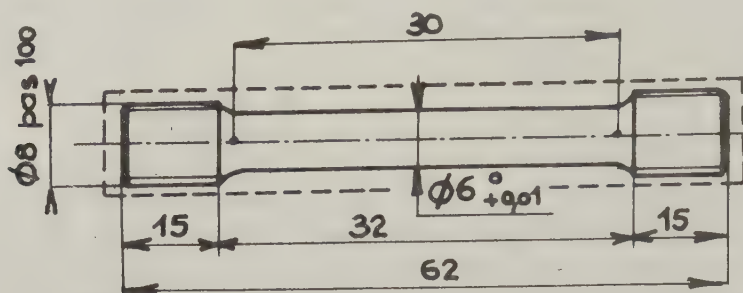


Figure n°25

3.3 - RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus sont mis en courbe à la figure n°26 et figure n°27 qui présentent simultanément l'évolution de :

- la résistance maximale R_m
- l'allongement pour cent A

Pour l'acier du lot 49 C = 0,54%, nous n'avons pas pu déceler le "genou de résistance" signalé par WILLIAMS, parce que :

- la machine ADAMEL ne permet pas d'atteindre des températures suffisamment élevées
- la résistance statique n'est probablement pas comparable à la résistance dynamique obtenue à l'aide d'une machine GLEEBLE
- dans les conditions expérimentales adoptées le temps de chauffage de l'éprouvette, de l'ordre d'une heure, permet une mise en solution quasi complète des carbures eutectiques ségrégués.

Pour l'acier du lot 31 Nb = 1,46%

- à toute température la résistance maximale est inférieure à celle obtenue avec les aciers 25-20 au carbone
- l'allongement décroît brutalement pour les températures supérieures à 1150°C. Les éprouvettes présentent alors de nombreuses fissures transversales normales à la direction de l'effort.

CARACTERISTIQUES MECANQUES

A

TEMPERATURES ELEVEES

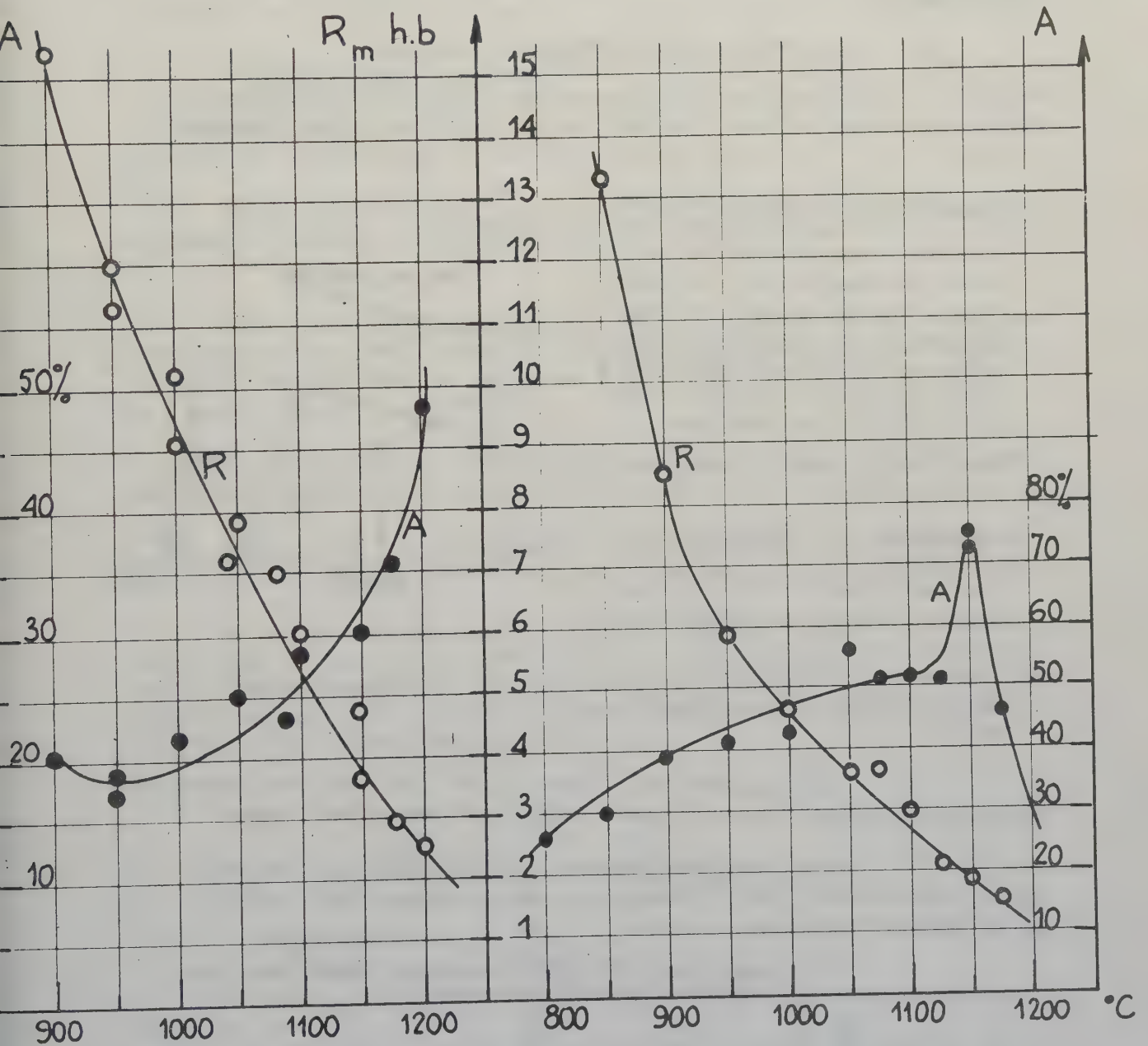
 $C=0,54\%$ $Nb=1,46\%$ 

Figure n°26

Figure n°27

Ces constatations sont en bon accord avec les résultats de déformabilité rapide à chaud décrits au paragraphe 2. Elles confirment bien que l'acier 25-20 au niobium est très sensible au phénomène de fissuration à chaud par effet combiné.

- d'une faible résistance
- d'une ductilité nulle pour $\theta > 1200^\circ\text{C}$.

4 - CONCLUSIONS -

4,1 - DEFORMABILITE DYNAMIQUE A CHAUD

En résumé nous avons obtenu, au chauffage, trois types de courbes de déformabilité à chaud. (figure n° 28).

- la courbe du type 1 présentant : une bonne ductilité à toute température - un front de ductilité vertical voisin du solidus F - pas d'intervalle de ductilité nulle - est caractéristique d'un alliage très peu sensible à la fissuration.

Nous avons obtenu ce type de courbe avec :

- l'alliage Z10 CND 20-10-3 lot n°32
- l'acier 25-20 à faible teneur en carbone ($C \leq 0,10\%$) lot n°5
- l'acier 25-20 à faible teneur en silicium ($Si \leq 0,20$) lot n°2

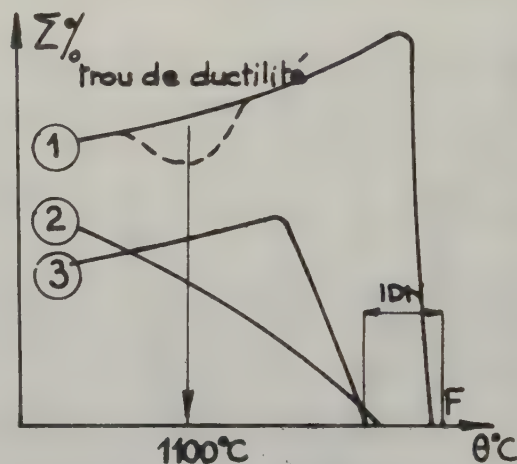


Figure n°28

Les essais de fissuration CEA ont bien montré que ces alliages déposés par soudure fissuraient peu.

Ces courbes présentent parfois un "trou" de ductilité vers 1100°C lorsqu'un durcissement par précipitation de carbures a lieu.

C'est ce que les anglo-saxons appellent le "strain-hardening carbide precipitation".

- la courbe du type 2 ayant une décroissance lente lorsque la température s'élève, un important intervalle de ductilité nulle, est représentative d'un alliage peu ductile à toute température et sensible à la fissuration par fragilité intergranulaire.

Selon l'importance de l'intervalle de ductilité nulle, on peut avoir affaire à :

- une fragilité due à un "ciment intergranulaire" de composition différente de la matrice dont la température de solidus est basse lorsque l'intervalle $\Sigma = 0$ est petit.

- une fragilité due à un eutectique intergranulaire à bas point de fusion si l'intervalle $\Sigma_1 = 0$ est large.

L'acier 25-20 du lot n°10 et du lot n° 31 est représentatif de la courbe type 2.

- la courbe du type 3 un intervalle de ductilité nulle important précédé d'un front vertical de ductilité, représente un alliage très sensible à la fissuration à chaud par liquation d'un eutectique intergranulaire ségrégué.

Nous avons trouvé pour le type 3 l'acier 25-20 contenant 0,26% de carbone et plus : lots 17 et 18.

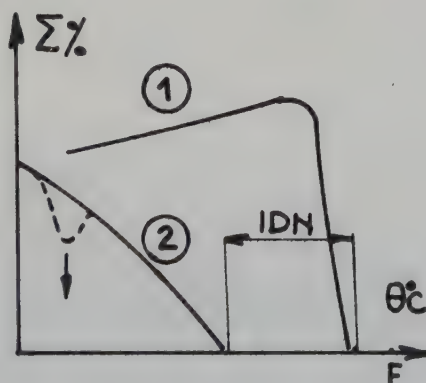
Les résultats obtenus au refroidissement des éprouvettes sont plus difficiles à interpréter. Deux formes essentielles de courbes de déformabilité peuvent être retenues (figure n° 29).

- la courbe du type 1 est un comportement typique des matériaux très résistants à la fissuration.

La courbe de déformabilité à température descendante obtenue sur l'acier 20-10-3 est bien de ce type (lot 32)

- la courbe du type 2 est caractéristique du comportement d'un acier très sensible à la fissuration. C'est bien cette forme de courbe que nous avons obtenue avec les aciers 25-20 des lots 10-18-30-31 ayant tous présentés un indice de fissilité F très important.

Figure n° 29



4,2 - DUCTILITE ET RESISTANCE PAR TRACTION LENTE A CHAUD

Suite aux articles de WILLIAMS et de KREISCHER nous avons vu qu'une étude concomittante des courbes de :

- déformabilité à chaud (
- résistance à chaud) par traction rapide

est souhaitable pour expliquer le comportement des soudures en cours de solidification et refroidissement.

Les essais de traction lente à chaud effectués jusqu'à 1200°C avec une machine MG3 ADAMEL n'ont pas permis de retrouver les résultats généraux de traction rapide à chaud.

Ils ont pour seul intérêt de permettre aux utilisateurs d'acier 25-20 à haute température de connaître la contrainte de rupture de ces matériaux.

CHAPITRE IV

ETUDE DES EUTECTIQUES SEGREGES

I - TECHNIQUES UTILISEES

- Les essais de fissuration C.E.A. présentés au chapitre II ont indiqué un accroissement important de l'aptitude du métal déposé par soudure à fissurer lorsque les teneurs en silicium et en carbone sont élevées.

L'addition de 0,60 % et plus de niobium dans le métal déposé accroît aussi considérablement la sensibilité à la fissuration en cours de solidification des cordons de soudure.

- Les essais de traction rapide à chaud des divers lots d'aciers étudiés ont permis de trouver l'existence d'un intervalle de ductilité nulle pour les aciers à teneur élevée en :

- silicium
- carbone
- niobium

- Formulant l'hypothèse d'une liquation eutectique des joints de grains nous avons essayé de :

- déceler l'existence des eutectiques ségrégés par des inspections métallographiques optiques et électroniques,
- voir fondre "in situ" les micro-agrégats eutectiques en utilisant la microscopie sous vide ou sous argon, à haute température
- déterminer la température de fusion des eutectiques interdendritiques ségrégés, et de vérifier qu'elle est bien au dessous de la température de solidus de la matrice en faisant appel à l'analyse thermique différentielle.

2 - EXAMEN STRUCTURAL A L'AMBIANTE

Par des inspections métallographiques optiques et électroniques nous avons cherché à déceler l'existence des micro-agrégats eutectiques ségrégés responsables des phénomènes de fissuration et de baisse de ductilité à chaud.

Cette étude métallographique à température ambiante a été conduite systématiquement pour toutes les nuances étudiées.

2,1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) les échantillons métallographiques proviennent :

- soit des plaques d'essai C.E.A. de fissuration
- soit de lingots de structure uniaxe. La méthode d'obtention de ces lingots a été décrite pour la réalisation d'éprouvettes de traction lente à température élevée.

Les échantillons ont été extraits par sciage mécanique, sans échauffement. Après repérage ils ont subi un polissage mécanique aux divers papiers carborundum abrasifs humides (grade 250 à 800). Le polissage a été achevé sur disque de feutre soit à l'alumine, soit à la pâte diamantée, de manière à obtenir le poli spéculaire.

b) préparation des répliques pour microscopie électronique

Les échantillons sont les mêmes que ceux utilisés en microscopie-optique. Les conditions de préparation mécanique et d'attaque sont donc identiques.

Sur les échantillons ainsi préparés diverses répliques au vernis ONERA XC 11 ou PA.JACQUET ont été faites afin de nettoyer correctement la surface d'examen

Arrivés à ce stade de préparation nous avons utilisé :

- soit la technique classique carbone-brome
- soit la technique de la double empreinte vernis-carbone préconisée par JACQUET et MENCARELLI(43)

2,2 - MODES D'ATTAQUE

2,21 - ATTAQUES CHIMIQUES

Les aciers réfractaires sont difficiles à attaquer. Nous avons trouvé peu de réactifs satisfaisants.

Quatre réactifs dont les compositions et les conditions d'attaque sont données ci-dessous ont été utilisés :

a) réactif de Vilella

composition :

HCl 2 volumes

HNO₃ 1 volume

glycérine 3 volumes

conditions d'attaque : utilisée fraîchement préparée.
 attaque à froid : 30 secondes environ.

b) solution nitrofluorhydrique bouillante

composition :

H-COO-CH₃ 80 ml

HF à 40% 15 ml

HNO₃ 5 ml

conditions d'attaque : 1 à 5 minutes, bouillant.

c) réactif de CURRAN

composition :

FeCl₃ 10g

HCl 30 ml

H₂O 120 ml

conditions d'attaque : 30 secondes en passant un
 coton imbibé de réactif sur l'échantillon

d) réactif de MURAKAMI

composition :

Fe (CN)₆ K₃ 10 g

NaOH ou KOH 10 g

H₂O 100 ml

conditions d'attaque : à employer frais et bouillant.
 attaque de 1 à 5 minutes.

2,22 - ATTAQUES ELECTROLYTIQUES

Les réactifs électrolytiques sont plus faciles
 d'emploi que les réactifs chimiques qui nécessitent sou-
 vent l'ébullition ou une préparation récente.

a) réactifs JACQUET-BEPER et BUPAC

Bien que préconisés par JACQUET pour les aciers austénitiques au Cr-Ni les réactifs BEPER et BUPAC sous 30 volts pendant 1 à 5 secondes n'ont pas donné entière satisfaction.

Les joints dendritiques sont fortement attaqués, le relief important. Il est très difficile de doser le temps d'attaque, ce dernier étant très sensible à la composition de l'acier.

Le BUPAC a donné satisfaction sur les nuances à forte teneur en carbone où les carbures eutectiques sont teints en noir.

b) solution aqueuse d'acide oxalique

Il faut signaler la particulière facilité d'emploi et l'universalité de la solution aqueuse à 10 g/l d'acide oxalique pour révéler les carbures eutectiques ségrégés.

Les caractéristiques d'attaques sont 6 V- 5 à 30 s.

Remarque : nous avons conservé la solution d'acide oxalique pour la plupart des examens. Mais il faut remarquer que les réactifs chimiques sont souvent plus révélateurs de la structure parce qu'ils ne créent pas un relief prononcé. (ex. : eau régale glycinée).

2,3 - STRUCTURES OBTENUES

2,31 - AVEC LES LOTS A FORTES TENEURS EN SILICIUM

Nous n'avons retenu que quelques micrographies d'échantillons d'acier du lot n°10 contenant 2,35% de Si parce que très représentatives.

La figure n°1 au grossissement 1000 et la figure n°2 au grossissement 2000 montrent bien la présence dans les joints interdendritiques d'un microeutectique lamellaire. L'abondance de cet agrégat ne permet pas de le confondre avec une précipitation de carbures eutectiques. L'acier du lot n°10 ne contient que 0,09 % de carbone. Il s'agit donc probablement d'un eutectique riche en silicium.

En microscopie électronique, à partir de 0,30% de silicium et pour les teneurs plus élevées, nous avons décelé des joints interdendritiques à faciès lamellaire.

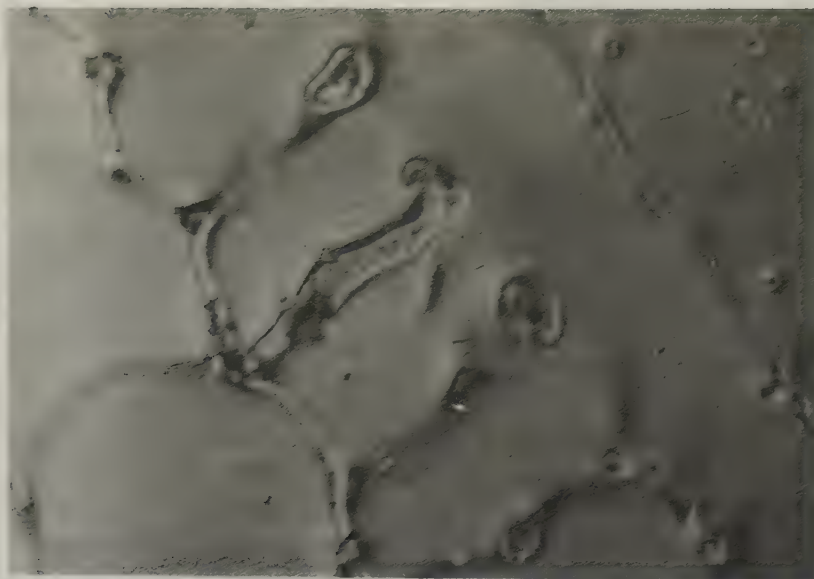


fig. n°1

x 1000

Acier lot 10

Si = 2,35%

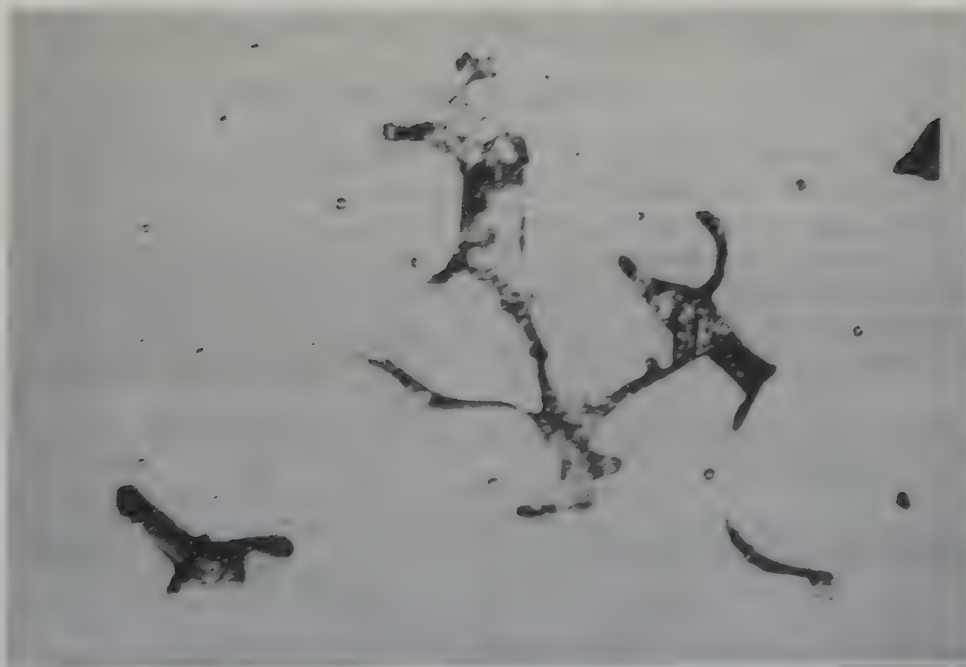
attaque acide
oxalique 20g/l

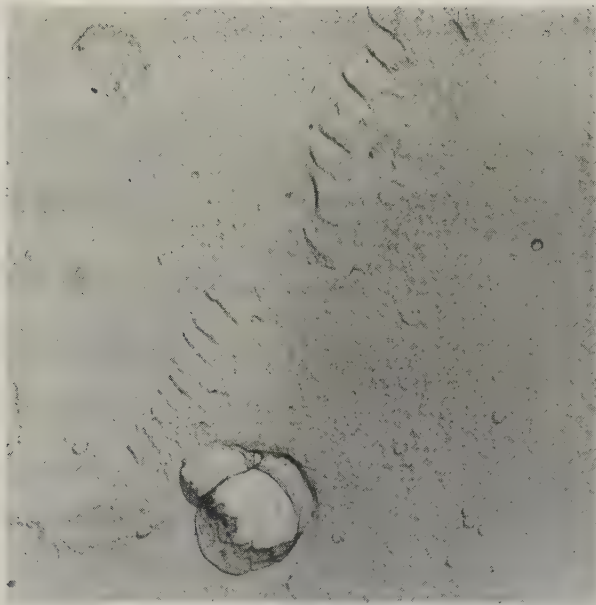
fig. n°2

x 2000

Acier lot 10

Si = 2,35%

attaque acide
oxalique 20g/l



Lot 10 Si = 2,35%
 attaque acide oxalique
 10 g/l.
 5 V. 50S.
 double empreinte vernis-
 carbone
 g = 6000 agrandi 2 fois

Figure n° 3

La figure n°3 représente un de ces ilots interdendritiques dont la structure lamellaire est bien à rapprocher de celle d'un eutectique ségrégué. Les lamelles ne peuvent être confondues avec un eutectique de carbures-austénite vu la faible teneur en carbone des dépôts. D'autre part on remarque bien sur la micrographie la précipitation globulaire des carbures de chrome $M_{23}C_6$ qui n'est pas à confondre avec l'eutectique riche en silicium.

2,32 - STRUCTURES OBTENUES SUR ACIER A TENEUR EN CARBONE VARIABLE

2,321 - micrographies optiques

Nous avons entrepris une étude systématique de tous les échantillons provenant des plaques d'essai de fissuration CEA. Quel que soit le niveau de silicium l'évolution des structures reste la même c'est pourquoi nous limiterons les planches métallographiques aux compositions 15- 4- 5- 16- 17 et 18 contenant une faible teneur en silicium et des teneurs en carbone croissant de 0,04 à 0,45%.

A - ASPECT METALLOGRAPHIQUE DES DEPOTS SUR PLAQUE DE FISSURATION

Acier du lot 15-C = 0,04 %

Les structures obtenues sur le lot 15, à très faible teneur en carbone, n'indiquent pas d'eutectique interdendritique ségrégué (voir figure n°4). Par contre les joints, mis en relief par l'attaque, contiennent de nombreuses inclusions polygonales qui sont vraisemblablement des éclats d'enrobage ou des oxydes. En effet les faibles teneurs en silicium et carbone conduisent à une fusion difficile de l'électrode et à une mauvaise désoxydation du bain de soudure.

Acier des lots 4 et 5 C = 0,10% (voir figure n°5)

L'acier présente quelques îlots épars de ségrégation d'aspect lédéburitique au voisinage des fissures du cordon de soudure. En dehors de la région centrale du cordon de soudure où la ségrégation est maximale et où se produit la fissuration aucun eutectique intergranulaire n'est visible.

La figure n°5 représente la zone voisine d'une fissure longitudinale axiale du cordon de soudure. Elle indique une microfissure passant le long des îlots lédéburitiques.

Acier du lot 16 C = 0,21%

Le lot 16 présente une ségrégation eutectique abondante au voisinage du centre du cordon de soudure (voir figure n°6) De nombreuses microfissures s'étendent le long de cet eutectique ou à partir de cette ségrégation. La figure n°5 représente le centre d'un cordon de soudure fissuré à 90%.

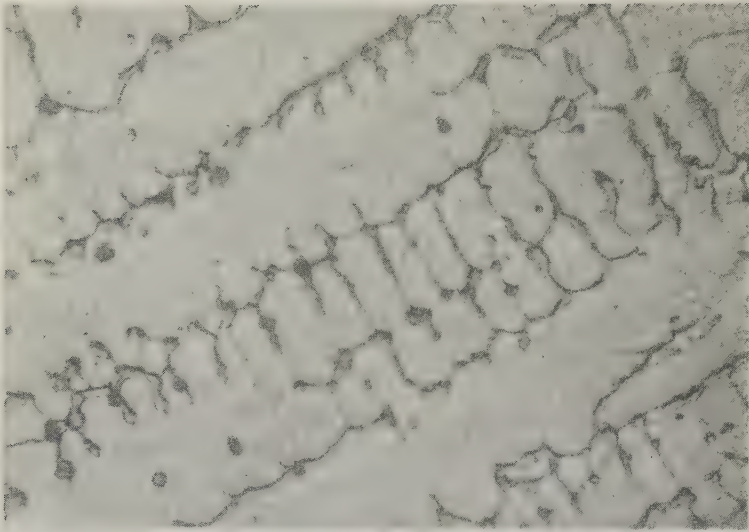
Acier du lot 17 C = 0,34%

Le lot 17 contenant 0,34% de carbone présente une ségrégation interdendritique très abondante (voir figures 7 - 8 -9). Les fissures indiquées par des flèches sur les photographies, se développent soit le long, soit dans le prolongement de la ségrégation, mais toujours entre les dendrites de solidification.

Si parfois l'attaque électrolytique est insuffisante pour révéler la structure diphasée de l'eutectique (figure 7) le réactif de Murakami bouillant permet toujours de distinguer la structure lamellaire ou madréporique de l'eutectique (figures 8 et 9).

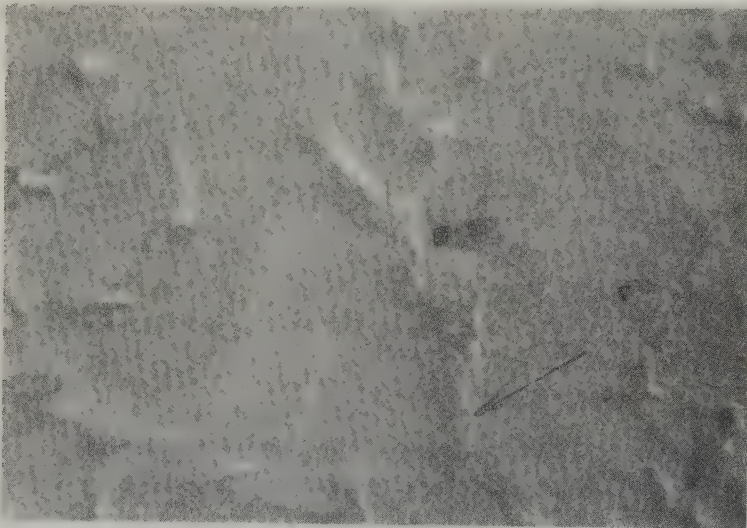
Acier du lot 18 C = 0,45%

Le lot 18 contenant 0,45% de carbone montre une très abondante ségrégation d'aspect lédéburitique (figures 10-11-12) sous forme de filaments presque continus alignés suivant la direction $\langle 100 \rangle$ normalement aux isothermes de refroidissement (voir figure n°10).



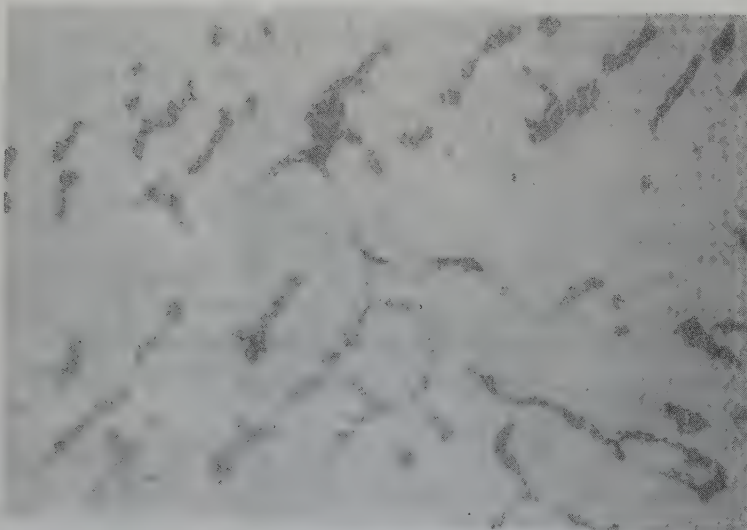
Lot 15 $C=0,04\%$
 $g=1000$
 attaque électrolytique à
 l'acide oxalique 20g/l.
 6V. 6s.
 cordon fissuré à $F=12\%$

Fig n° 4



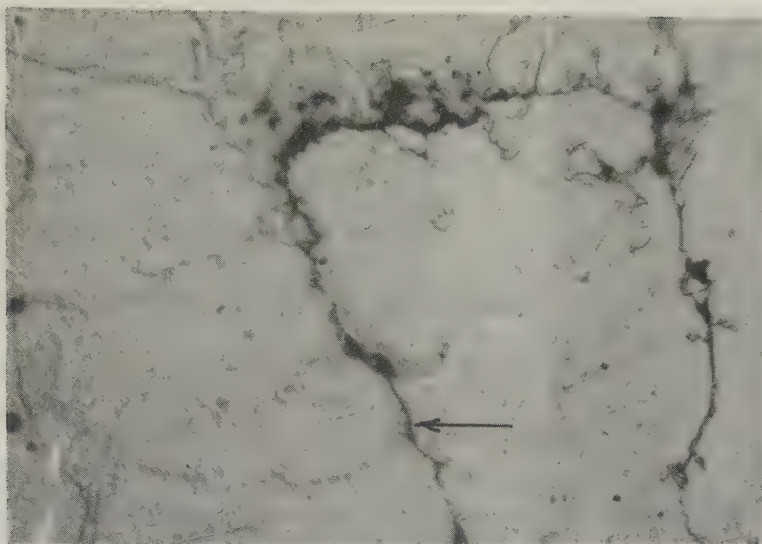
Lot 5 $C=0,10\%$
 $g=1725$
 attaque double :
 - acide oxalique 20g/l
 - réactif de MURAKAMI
 cordon fissuré à $F=32\%$

Fig.n° 5



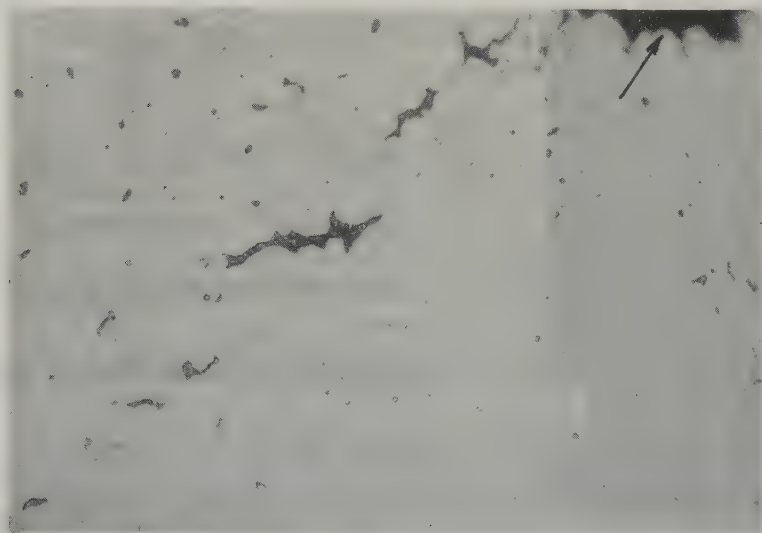
Lot 16 $C=0,21\%$
 $g=1725$
 attaque au réactif de
 MURAKAMI
 cordon fissuré à $F=90\%$

Fig.n° 6



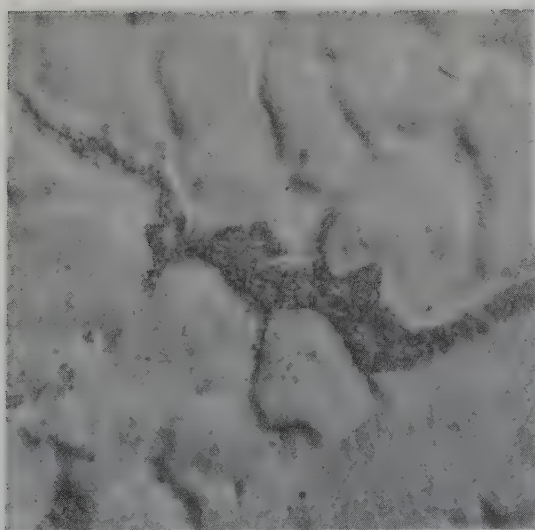
Lot 17 $C=0,34$
 $g = 1725$
 attaque électrolytique
 à l'acide oxalique à
 10 g/l. 6V. 6s
 cordon fissuré à $F=100\%$

Fig. n° 7



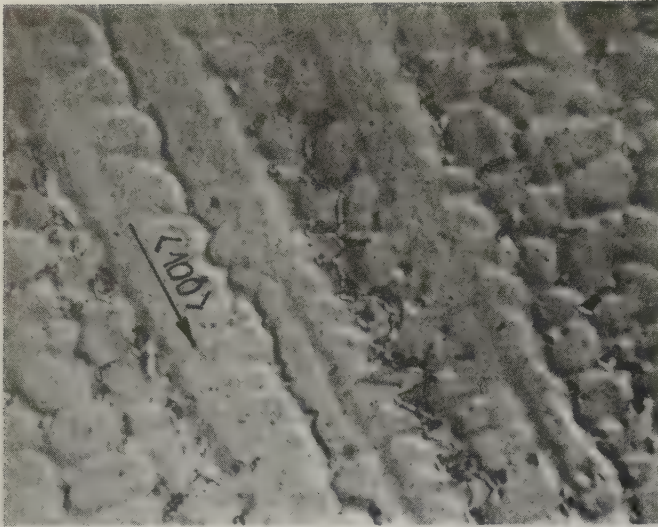
Lot 17 $C=0,34$
 $g = 1000$
 attaque double:
 — électrolytique à l'acide
 oxalique 20g/l. 6V. 6s
 — au réactif de MURAKAMI
 cordon fissuré à $F=90\%$

Fig. n° 8



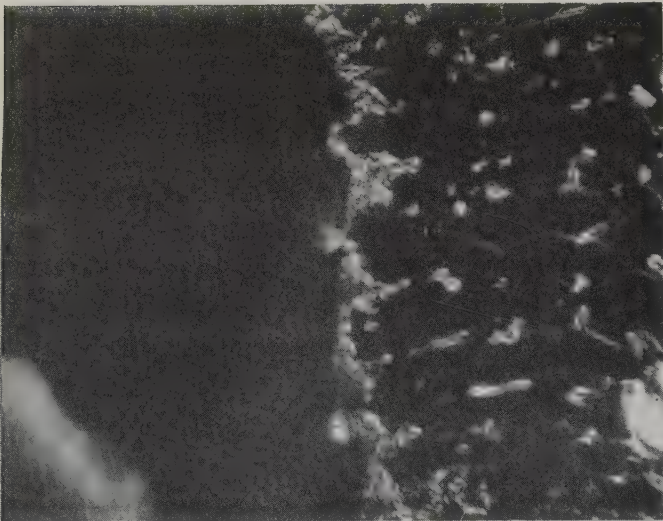
Lot 17 $C=0,34$ $g=1725$
 attaque double:
 — électrolytique à l'acide oxalique
 à 20g/l. 6V. 6s
 — au réactif de MURAKAMI
 contraste interférentiel NOMARSKI
 cordon fissuré à $F=90\%$

Fig. n° 9



Lot 18 $C = 0,45\%$
 $g = 800$
 attaque électrolytique à
 l'acide oxalique 10g/l. 6V 20s
 contraste interférentiel NOMARSKI

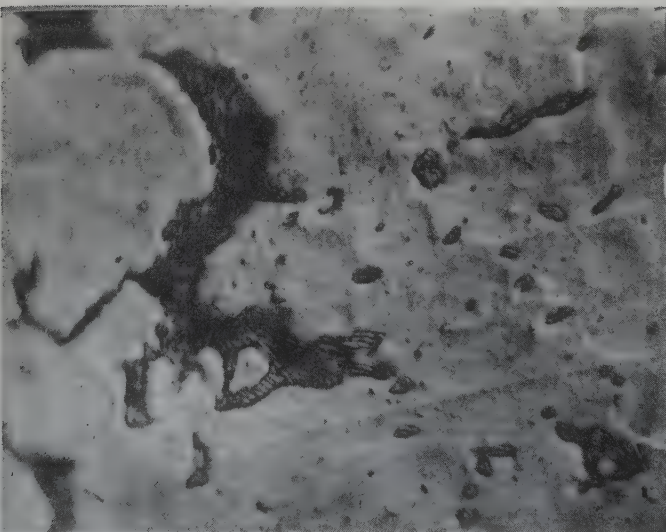
Fig. n° 10



Lot 18 $C = 0,45\%$
 $g = 1000$
 éclairage fond noir
 attaque électrolytique à l'acide
 oxalique 10g/l. 6V. 20s
 contraste interférentiel NOMARSKI

Fig n° 11

cordon fissuré à 100%



Lot 18 $C = 0,45\%$
 $g = 1725$
 attaque électrolytique à l'acide
 oxalique 20g/l. 6V. 10s
 contraste interférentiel NOMARSKI

Fig n° 12

Les fissures et microfissures se propagent le long des ségrégations eutectiques (figure n°11). A fort grossissement la structure lamellaire diphasée de l'eutectique de carbures (figure n°12) est nettement visible. La microscopie électronique viendra confirmer ces résultats.

B - ASPECT METALLOGRAPHIQUE SUR LINGOTS CYLINDRIQUES

Nous avons eu besoin de réaliser par soudage dans un moule cylindrique en cuivre, refroidi par circulation d'eau, des lingots d'acier pour usiner :

- des éprouvettes de traction
- des éprouvettes de résistivité
- des éprouvettes d'extraction de carbures à potentiel contrôlé.

Nous avons tenu à vérifier que les structures de ces lingots correspondaient bien à celles réellement obtenues dans les essais CEA de fissuration, afin de pouvoir relier les résultats.

Il s'agit d'acier 25-20 à teneur élevée en silicium et teneur variable en carbone : les lots 41 à 49 et le lot 28.

Les principales structures obtenues sont présentées aux figures 13-14-15-16.

Pour les faibles teneurs en carbone $C < 0,25$

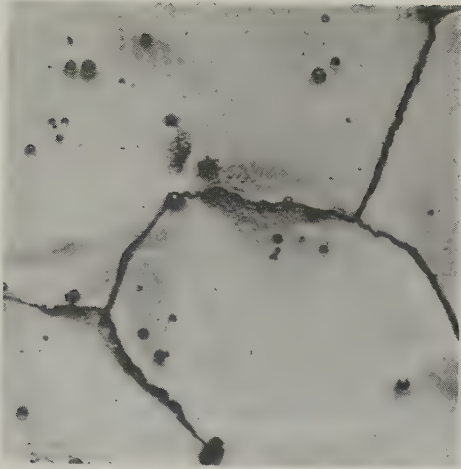
L'alliage se présente sous forme de basaltes allongées dans la direction de croissance, perpendiculairement aux parois du moule, le réseau est d'autant plus décoré par une précipitation de carbures que la teneur en carbone est plus élevée (voir figure n°13).

On a constaté la présence de nombreuses inclusions pour les basses teneurs en carbone, dont la quantité décroît lorsque la teneur en carbone augmente.

Pour les teneurs moyennes en carbone $0,25 < C\% < 0,40$

Les joints basaltiques et les espaces interdendritiques se remplissent peu à peu d'un eutectique carbure-austenite (voir figure n°14)

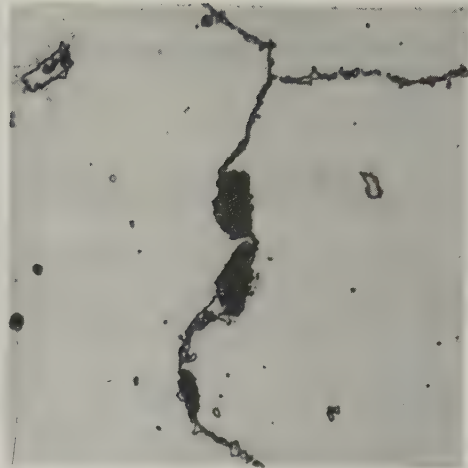
Pour les teneurs élevées en carbone, l'alliage se présente sous forme d'une matrice austénitique sursaturée en carbone dont le réseau basaltique et les espaces interdendritiques se remplissent de plus en plus de carbures eutectiques (figures 14 et 15).



Lot 42 $C = 0,154$
 attaque acide oxalique
 à 10 g/l. 5V. 20s.

$g = 1000$

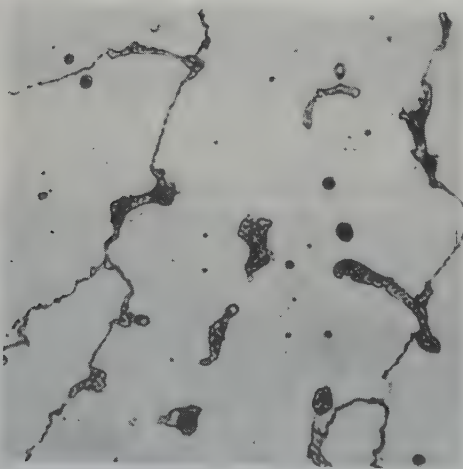
Fig. n° 13



Lot 44 $C = 0,26$
 attaque acide oxalique
 à 10 g/l. 5V. 20s.

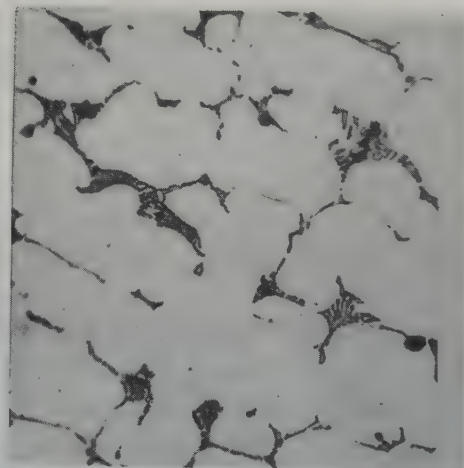
$g = 1000$

Fig. n° 14



Lot 49 $C = 0,52$ $g = 1000$
 attaque acide oxalique à
 10 g/l. 5V. 20s.

Fig. n° 15



Lot 28 $C = 0,62$ $g = 800$
 attaque acide oxalique à
 10 g/l. 5V. 20s

Fig. n° 16

2,322 - micrographies électroniques

Les micrographies électroniques présentées aux figures 17-18-19-20-21-22 viennent confirmer les résultats des examens optiques à savoir que :

- pour les très faibles teneurs en carbone

C = 0,04% Acier lot 15. On ne décèle que des carbures globulaires $M_{23}C_6$. La figure 17 présente au voisinage d'un car-

bure globulaire une ségrégation interdendritique en forme d'éventail ayant bien l'aspect d'un microeutectique.

- pour les faibles teneurs en carbone

C = 0,09 à 0,10% Acier lots 4 et 5. La précipitation de carbures est déjà plus abondante. Les carbures se disposent en chapelets qui viennent décorer les joints basaltiques (figure n°19) entre des îlots eutectiques lamellaires ou madréporiques (figure n° 18).

- pour les teneurs moyennes en carbone

C = 0,21 Acier lot 16 - figure 20.

Les eutectiques ségrégés sont relativement abondants et apparaissent à la fois :

- aux joints des basaltes
- entre les axes dendritiques

Certaines micrographies (figure 20) semblent indiquer l'existence de microfissures dans les zones ségrégées.

- pour les fortes teneurs en carbone

C > 0,20 Acier lots 17 et 18. Tous les joints de cristaux sont remplis d'eutectique lamellaire (figures 21 et 22).

Le réseau eutectique devient de plus en plus continu lorsque la teneur en carbone s'accroît.

2,33 - STRUCTURES OBTENUES DANS LES LOTS CONTENANT DU NIOBIUM

2,331 - Microscopie optique

Sur cordons de soudure des plaques de fissuration

L'étude métallographique a été effectuée sur les lots 29-30-31. La similitude des structures obtenues a permis de limiter la présentation des résultats à ceux du lot n°31 contenant 1,46% de niobium.

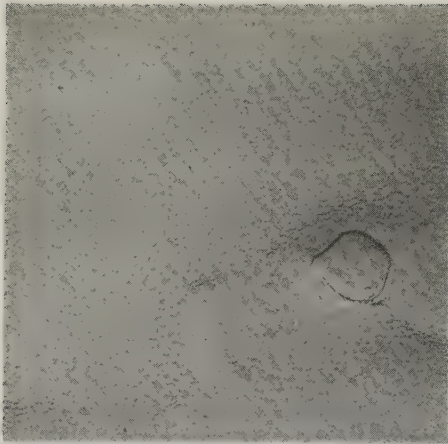


Fig. n° 17 Lot 15. $C = 0,04\%$
 $g = 8000$ carbure et eutectique

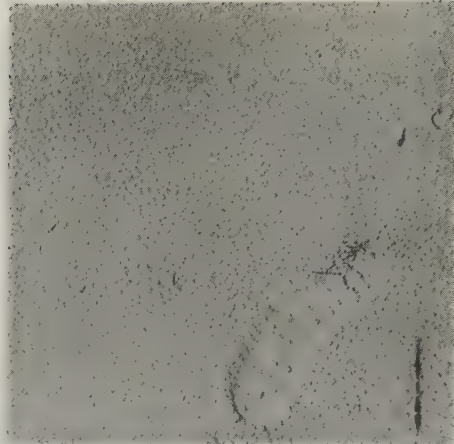


Fig. n° 18 Lot 5 $C = 0,10\%$
 $g = 8000$ eutectique madre-
 porique.

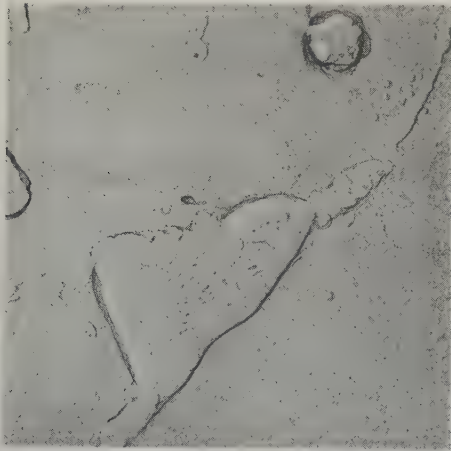


Fig. n° 19 Lot 5. $C = 0,10\%$
 $g = 8000$
 eutectique lamellaire



Fig. n° 20 Lot 16. $C = 0,21\%$
 $g = 8000$
 microfissure dans la ségrégation

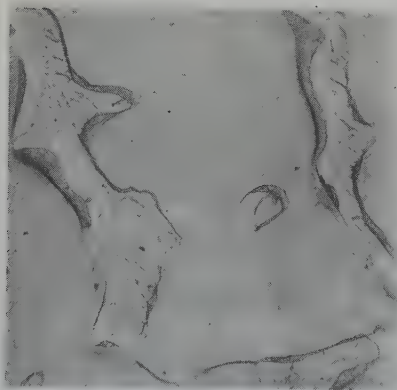


Fig. n° 21 Lot 18 $C = 0,45\%$
 $g = 8000$
 eutectique interdendritique
 lamellaire

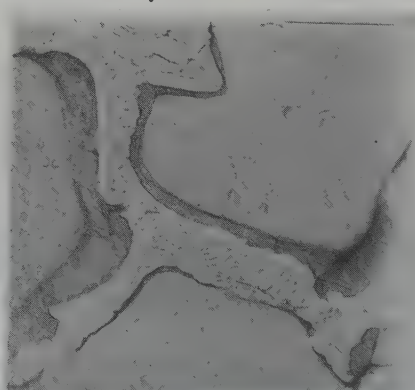


Fig. n° 22 Lot 18 $C = 0,45\%$
 $g = 8000$
 eutectique interdendritique
 lamellaire

Les figures n° 23 à 28 constituent un choix parmi les micrographies effectuées. La structure présente, là aussi, un eutectique interdendritique ségrégué dont les lamelles sont bien révélées en contraste interférentiel NOMARSKI.

Les micrographies 27 et 28 montrent des vides interdendritiques au voisinage de la fissure longitudinale axiale des cordons de soudure. Ces vides sont très nombreux près de la fissure principale et débouchent sur cette fissure, ce qui permet d'écarter l'hypothèse d'un arrachement de l'agrégat eutectique au cours du polissage mécanique et fait penser à une fusion de l'agrégat qui a coulé vers le bain de soudure en fusion par capillarité et différence de densité sous l'effet des pressions de retrait.

Quelques examens sur des sections de lingotins ont confirmé la structure obtenue sur les cordons d'essais de fissuration.

Les figures 29 et 30 au grossissement 200 et 800 indiquent bien :

- la répartition interbasaltique et interdendritique de l'eutectique ségrégué
- la faciès lamellaire de cet eutectique

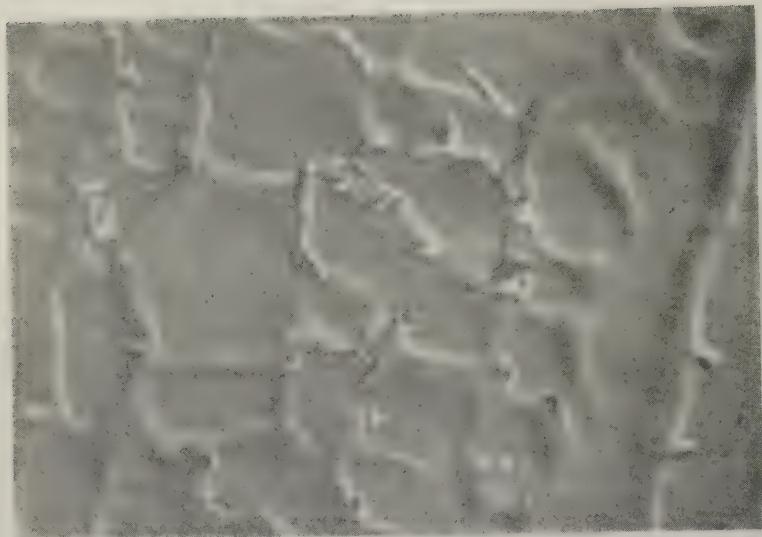
2,332 - Microscopie électronique

Etant donnée l'analogie structurale entre les métaux déposés par les lots n° 29-30-31 nous nous sommes contentés de prendre quelques clichés significatifs sur des cordons de soudure du lot n°32 contenant 1,46 % de niobium.

Les résultats obtenus sont présentés aux figures n° 31-32-33-34-35-36.

Comme pour les métaux déposés à teneur variable en silicium et en carbone, les précipités présentent trois formes selon l'intensité de ségrégation

- globules ou carbures isolés dans les joints dendritiques pour les faibles teneurs en niobium ou dans les zones de moindre ségrégation (à la racine du cordon de soudure)
- alignement de globules tendant vers des filaments continus pour les plus fortes teneurs
- îlots eutectiques lamellaires pour les fortes teneurs et dans les zones d'intense ségrégation (dans l'axe du cordon de soudure au voisinage des fissures).



Lot 31 Nb = 1,46%

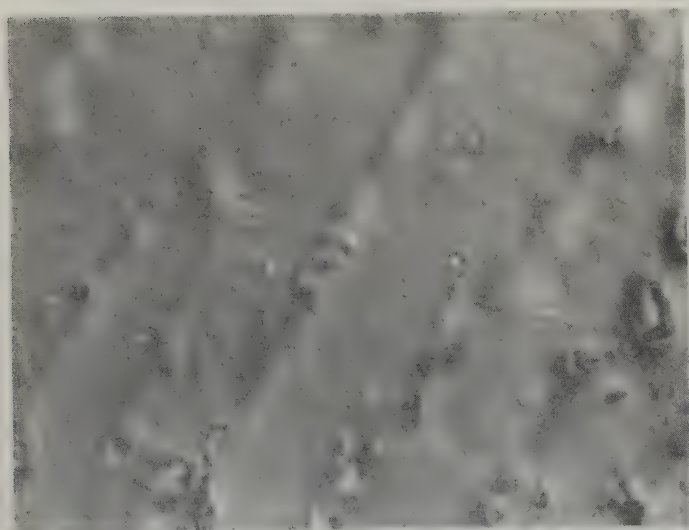
$g = 1725$

attaque électrolytique à
l'acide oxalique 20g/l. 6V. 6s.

contraste interférentiel

cordon fissuré à 90%

Fig. n° 23



Lot 31 Nb = 1,46%

$g = 1725$

attaque électrolytique au
réactif BUPAC. 35V. 10s.

contraste interférentiel NOMARSKI

cordon fissuré à $F = 88\%$

Fig. n° 24



Lot 31 Nb = 1,46%

$g = 1000$

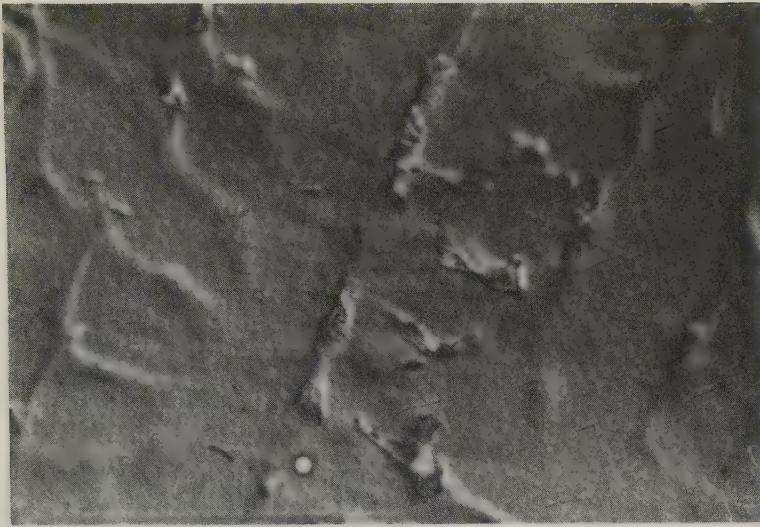
attaque électrolytique à
l'acide oxalique à 20g/l. 6V. 6s

contraste interférentiel

Examen en fond noir

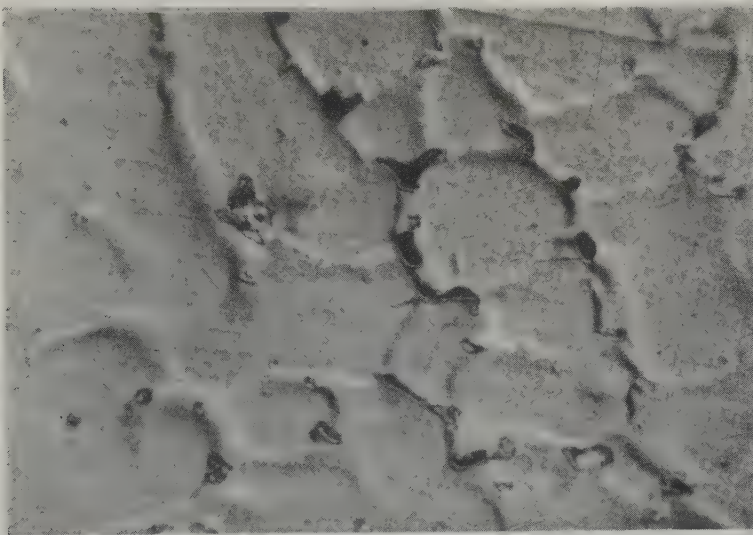
Cordon fissuré à $F = 100\%$

Fig. n° 25



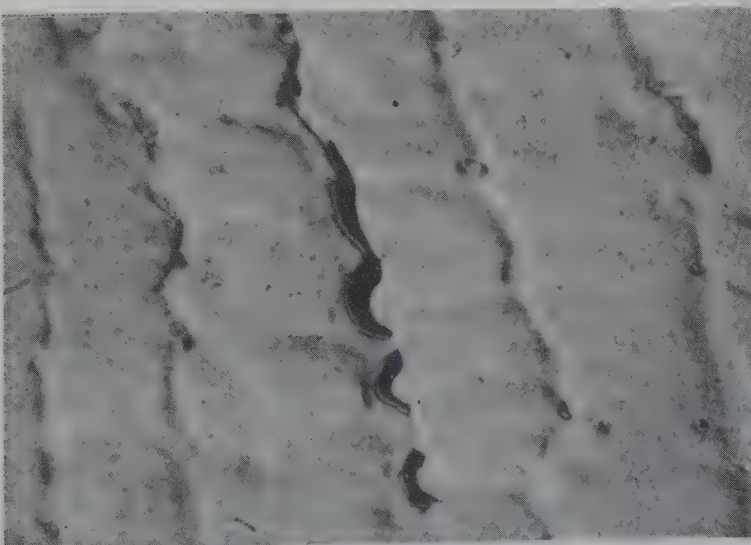
Lot 31 Nb = 1,46%
 $g = 1725$
 attaque électrolytique à
 l'acide oxalique à 20g/l.
 6V. 6s
 contraste interférentiel
 NOMARSKI

Fig. n° 26



Lot 31 Nb = 1,46%
 $g = 1725$
 ido.
 zone située près de la
 fissure longitudinale
 axiale du cordon de
 soudure

Fig. n° 27



Lot 31 Nb = 1,46%
 $g = 1725$
 ido.

Fig. n° 28

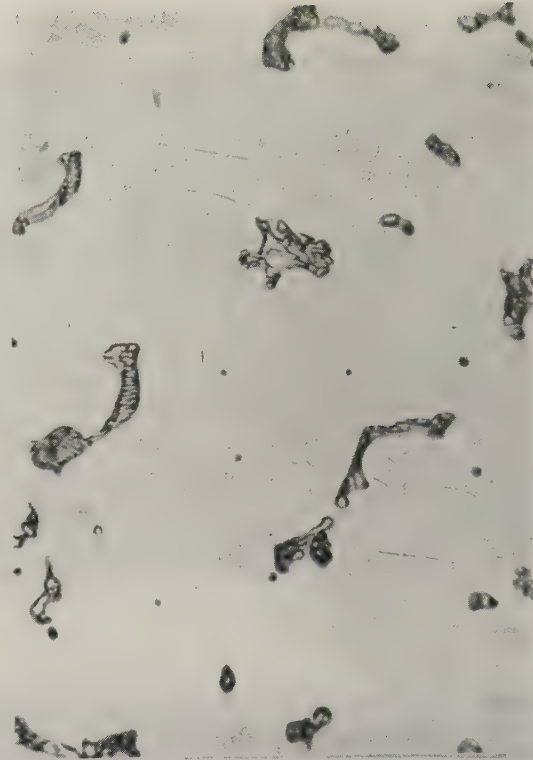


Fig n° 29 g=200 Lot 31 Nb=1,46%

Fig 30 g=800 Lot 31 Nb=1,46%

2,4 - CONCLUSIONS

a) Comme nous l'avons déjà remarqué au sujet de l'influence du silicium, l'accroissement de l'indice de fissuration F est lié à la présence d'un eutectique ségrégué aux joints des dendrites et à sa distribution

b) - pour les très faibles teneurs en carbone (C= 0,04%) aucun carbure ne précipite

- pour les faibles teneurs en carbone (C<0,20%) il y a précipitation de carbures intergranulaires et microségrégation d'eutectique au centre de la soudure ou du lingot dans la zone de dernière solidification.

- pour les teneurs plus élevées en carbone C>0,25% la proportion d'agrégat eutectique croît avec la teneur en carbone du dépôt. L'eutectique tend à envelopper les axes dendritiques en un réseau continu.

Les structures obtenues sur les lingotins (en moule de cuivre) sont identiques à celles obtenues sur les cordons de soudure en une seule passe des essais de fissuration. Cependant il semble qu'il faille une teneur plus élevée en carbone dans les lingots pour aboutir à une même proportion d'eutectique ségrégué. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les lingots se refroidissent beaucoup moins vite que la soudure en chanfrein. La ségrégation mineure y est moins intense.

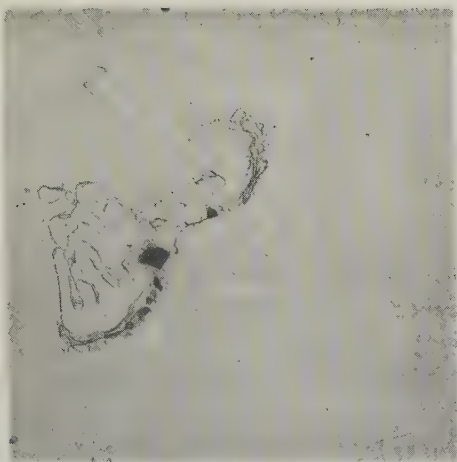


Fig. n° 31 Nb = 1,46%
g = 4000

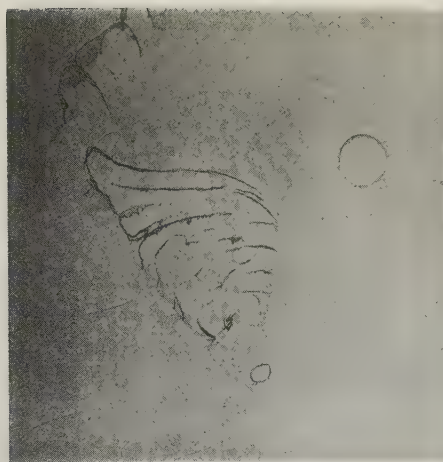


Fig. n° 32 Nb = 1,46%
g = 4000



Fig. n° 33 Nb = 1,46%
g = 10.000

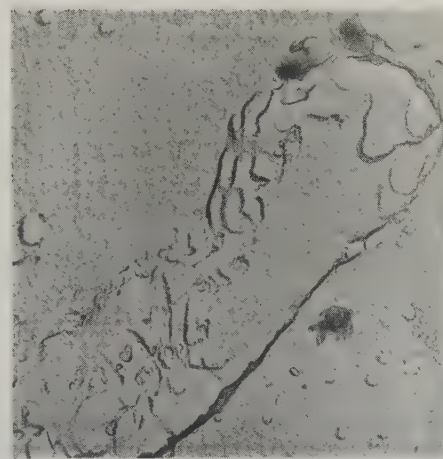


Fig n° 34 Nb = 1,46%
g = 10.000



Fig. n° 35 Nb = 1,46%
g = 2000

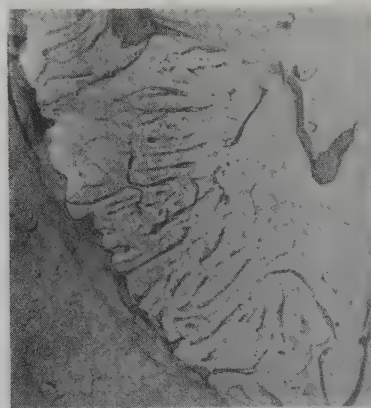


Fig n° 36 Nb = 1,46%
g = 12.000

c) l'addition de niobium au métal déposé 25-20 conduit à la formation d'un eutectique dont l'abondance et la répartition est en corrélation avec le phénomène de fissuration à chaud des soudures ou leur mauvaise forgeabilité.

L'étude métallographique par microscopie optique et par microscopie électronique, de tous les lots d'aciers étudiés montre bien que les soudures sensibles à la fissuration présentent des microeutectiques ségrégés.

Il s'agit donc d'un phénomène commun à tous les groupes d'aciers étudiés :

- acier au silicium
- acier au carbone
- acier au niobium

la fissuration par liquation d'eutectique.

3 - EXAMEN STRUCTURAL A HAUTE TEMPERATURE

L'étude métallographique des divers échantillons indique clairement, soit par microscopie optique, soit par microscopie électronique, la présence d'eutectique ségrégé dans les joints interbasaltiques et dans les espaces interdendritiques.

Il est donc intéressant de vérifier que les micro-agrégats eutectiques décelés fondent bien au-dessous de la température de solidus de la matrice.

Un examen direct sous vide ou en atmosphère gazeuse d'argon U de sections métallographiques comportant une relative abondance d'agréat eutectique a été envisagé.

En effet, lorsqu'aucun phénomène parasite n'intervient, il peut permettre d'examiner "in situ" la liquation de l'eutectique intergranulaire, et de déterminer sa température de fusion.

3,1 - APPAREILLAGE UTILISE

L'étude a été effectuée :

3,11 - sous-vide de 10^{-5} Torr. à l'aide d'un microfour à platine chauffante REICHERT "vacutherm", entre 20°C et 1300°C. L'inspection métallographique oculaire à 400 diamètres était opérée simultanément avec prise de vue cinématographique en 16 mm à 24 images/seconde.

3,12 - sous-atmosphère neutre d'argon : U en surpression à l'aide d'une platine chauffante LEITZ type 1750 entre 20° et 1400°C. L'inspection métallographique oculaire au grossissement 600 a été doublée de prises de vues avec un appareil photographique automatique ORTHOMAT.

3,2 - ECHANTILLONS EXAMINES - PREPARATION -

3,21 - LOTS D'ACIERS

Nous avons retenu pour lots à étudier ceux qui au cours des essais de fissilité CEA ont donné un important taux de fissuration, qui lors des essais de traction rapide à chaud ont présenté un grand intervalle de ductilité nulle.

Des essais en platine chauffante ont été exécutés pour les lots d'aciers suivants

- lot 17	C% = 0,34	F = 77%	(	
- lot 49	C% = 0,53	F = 65%	)	carbone
- lot 28	C% = 0,62	F = 45%	)	
- lot 10	Si% = 2,35	F = 90%	(	silicium
- lot 31	Nb% = 1,46	F = 90%	)	niobium

3,22 - PREPARATION DES EPROUVETTES

a) Extraction. Les échantillons ont été extraits mécaniquement :

- soit de cordons de soudure, en une seule passe, provenant de plaques de fissuration
- soit de lingots cylindriques obtenus par fusion des électrodes de soudure dans un moule en cuivre refroidi par une circulation d'eau.

La structure basaltique, brute de solidification, n'a ainsi pas été détruite.

La figure n°37 représente le mode d'extraction des éprouvettes.

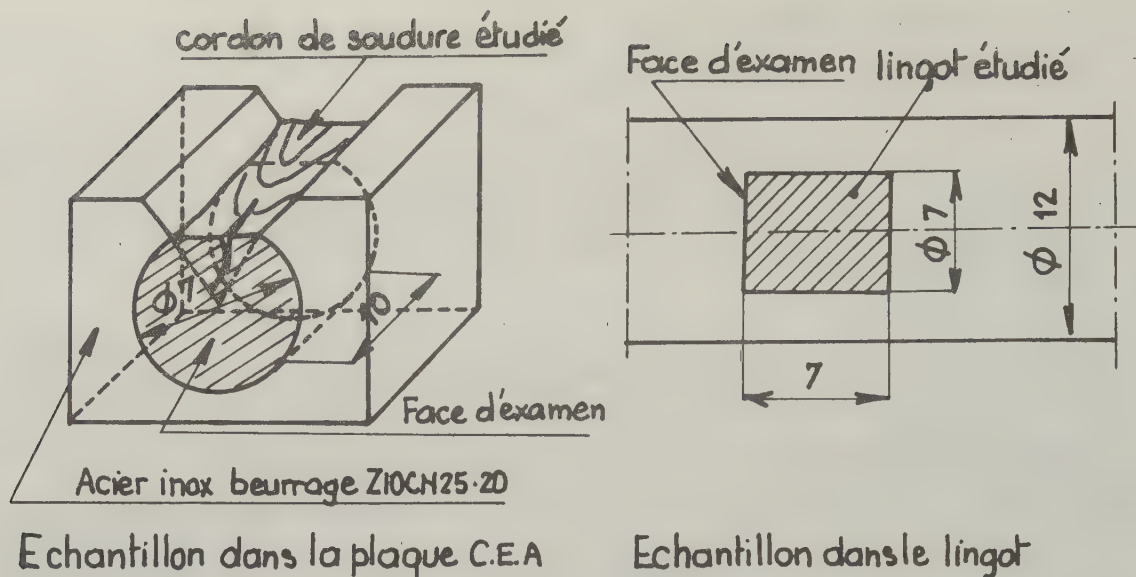


Figure n°37

b) Préparation métallographique. La face d'examen a été soigneusement polie comme une préparation métallographique classique. Les joints de dendrites, de basaltes, et les diverses phases ségrégées ont été mis en évidence, soit :

- par une attaque très légère électrolytique au tampon ELLOPOL-JACQUET à la solution d'acide oxalique à 10 g/l sous 6 V pendant 5 s.
- par l'attaque thermique seule en platine chauffante.

c) Examen avant chauffage. Avant chauffage, un examen métallographique à fort grossissement, a confirmé l'existence sur la surface d'examen de nombreux précipités interdendritiques et interbasaltiques à faciès eutectique.

3,3 - RESULTATS

3,31 - RESULTATS SUR ACIER A FORTE TENEUR EN SILICIUM LOT 10 Si = 2,35%

Nous ne reviendrons pas en détail sur ces résultats déjà publiés (3). Entre 1200 et 1300°C les îlots ségrégés prennent une forme globulaire de gouttes ce qui permet de penser qu'il y a début de fusion vers 1250 - 1260°C de l'eutectique interdendritique.

3,32 - RESULTATS, SUR ACIER A TENEUR ELEVEE EN CARBONE

A - EXAMEN AU COURS DU CHAUFFAGE ET DU REFROIDISSEMENT SUR UNE EPROUVETTE DU LOT N°49

C = 0,53%

Cet examen a été fait en atmosphère d'argon sur un échantillon pris dans un lingot cylindrique d'acier. La surface d'examen est normale à l'axe de croissance des dendrites et basaltes.

Un choix parmi les clichés effectués est présenté à la figure n°38(a,b,c)

a) nous avons pu observer vers 1280°C la fusion de l'eutectique ségrégé; d'abord sous forme d'épaississement des joints puis par la formation de globules ou gouttes.

Le relativement faible pouvoir séparateur du microscope, inhérent à la distance focale nécessaire pour assurer une distance convenable entre l'objectif et l'échantillon placé dans le micro-four, ne facilite pas l'observation. La distance entre le thermocouple et la surface de l'échantillon observée impute une erreur systématique de détermination des températures, erreur encore aggravée par la convection de l'argon sur l'échantillon.

En conséquence, la température de 1280° observée n'est qu'approximative.

b) A 1310° on constate un début de fusion de la matrice avec apparition de gouttes sur les grains. Les joints sont nettement fondus.

c) Au cours du refroidissement rapide on assiste à la resolidification de l'acier avec formation d'un réseau de carbures à partir de zones fondues qui recristallisent

B - EXAMEN D'EPROUVETTES DU LOT n° 28 C = 0,62%

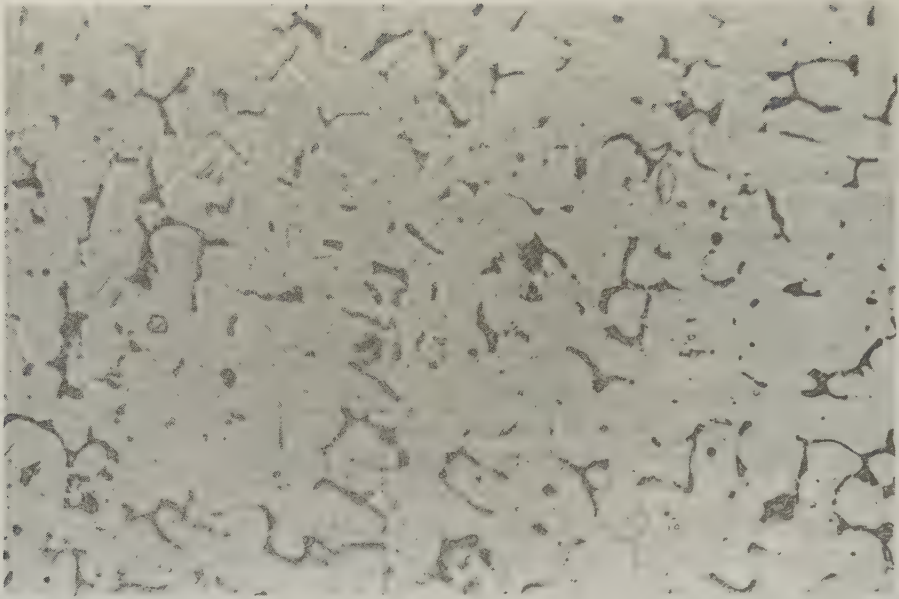
Essai n°1

Nous avons examiné, au microscope à platine chauffante, dans les mêmes conditions que ci-dessus, un échantillon de l'acier du lot n°28 de nuance Z 62 CN 25-20.

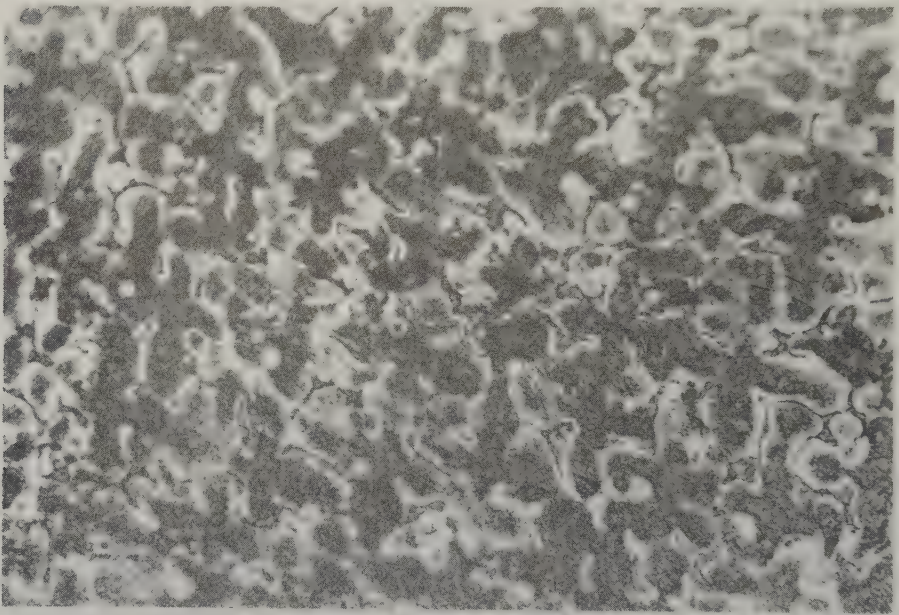
Un choix parmi les micrographies prises en cours de chauffage et de refroidissement est présenté à la figure n° 39. L'attaque, trop légère, à l'acide oxalique n'a pas permis de révéler les lamelles de l'eutectique.

a) la fusion de l'eutectique ségrégé semble débiter à 1280° C et se poursuivre jusqu'à 1300°C.

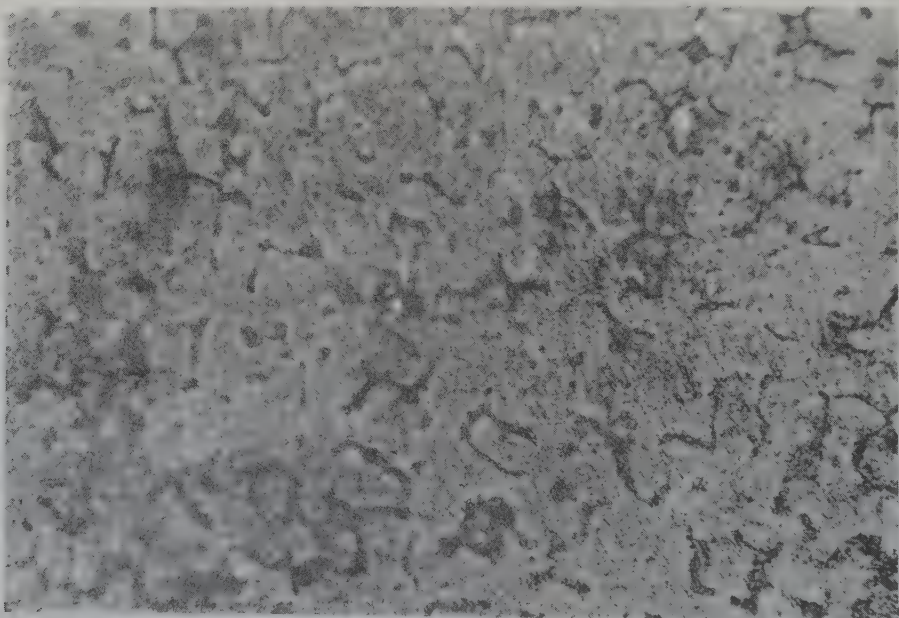
b) à 1310°C les joints disparaissent et la matrice rentre en fusion. L'essai a été arrêté à cette température.

$C=0,53\%$ 

20°C

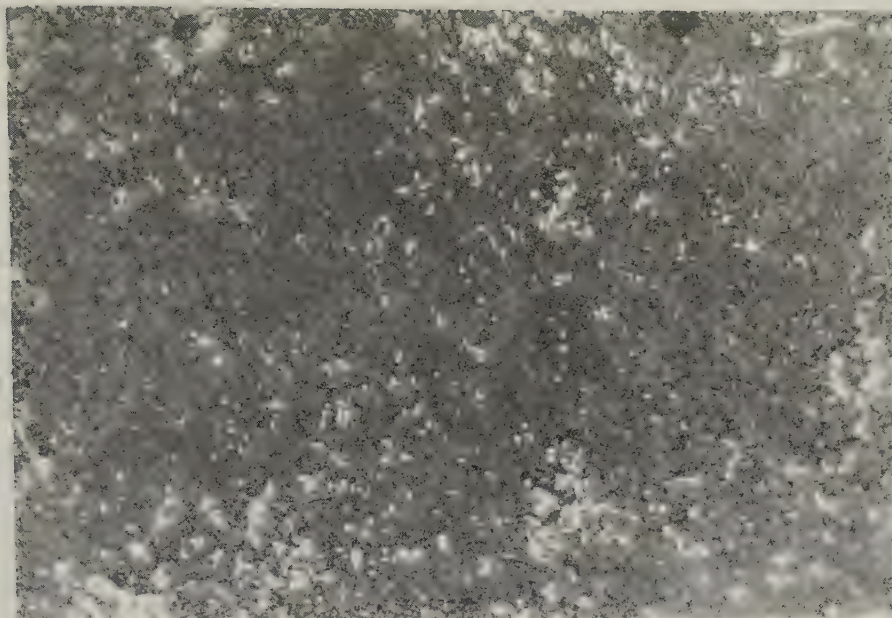


550°C

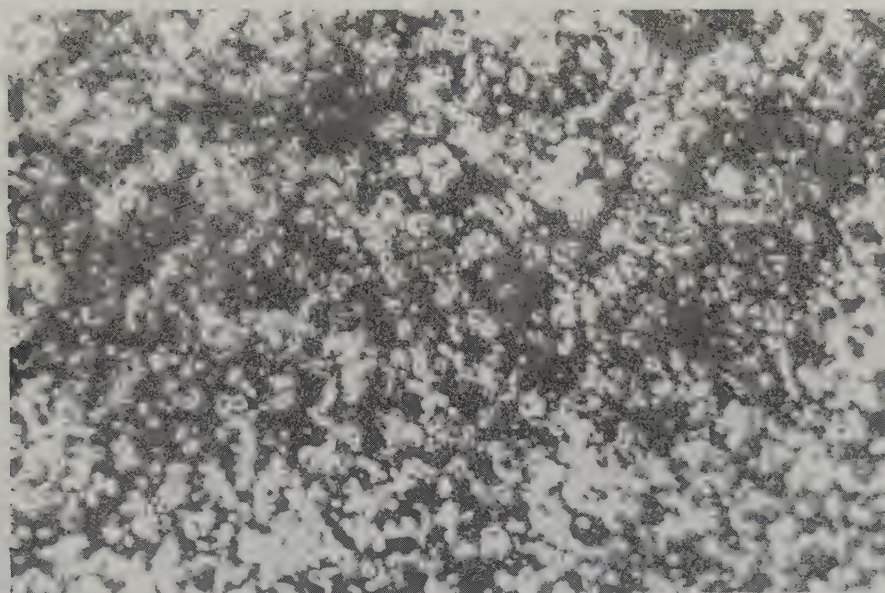


900°C

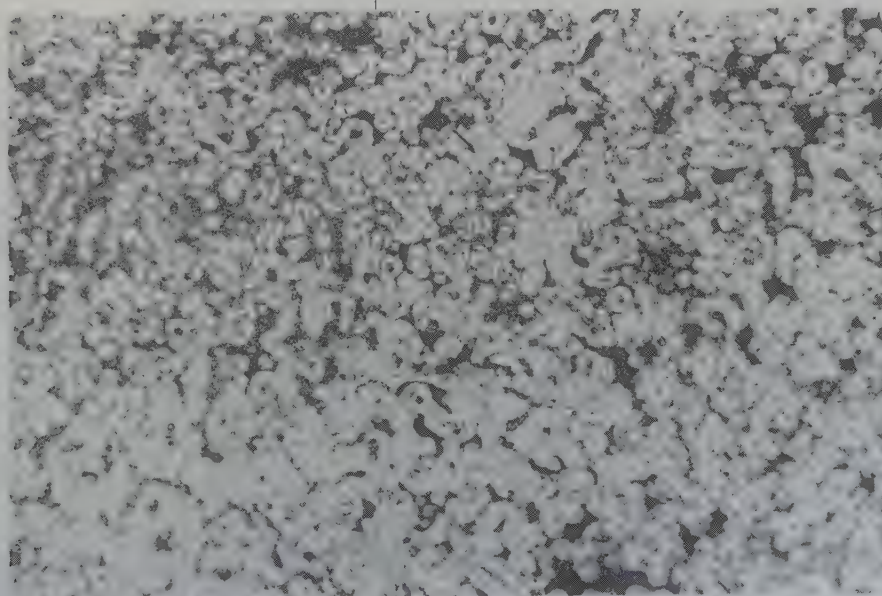
Fig. 38 (a)

$C=0,53$ 

1150°C

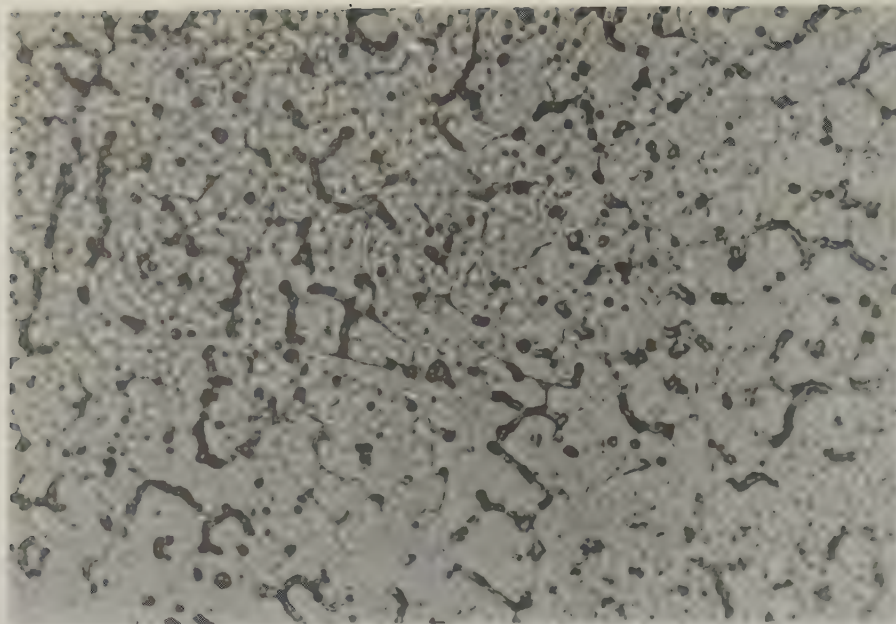


1160°C

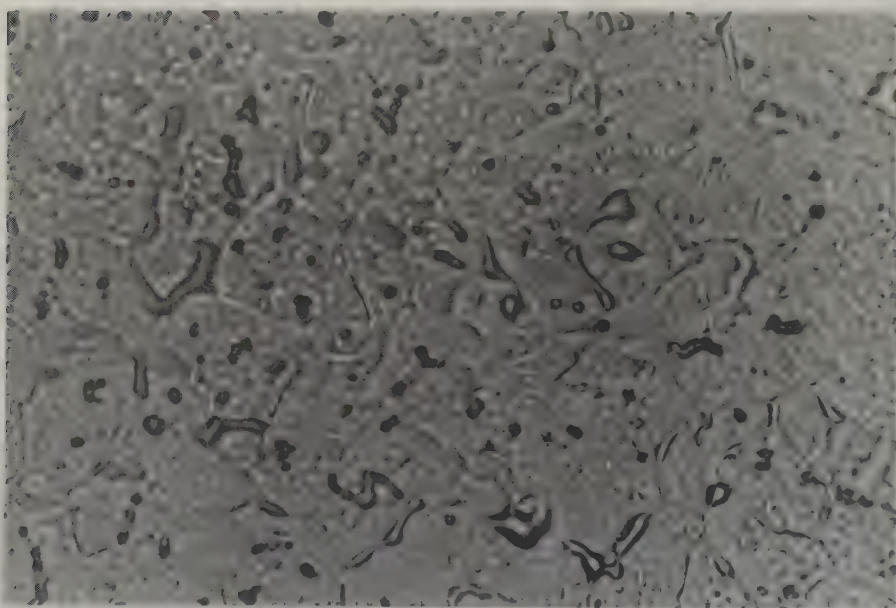


1250°C

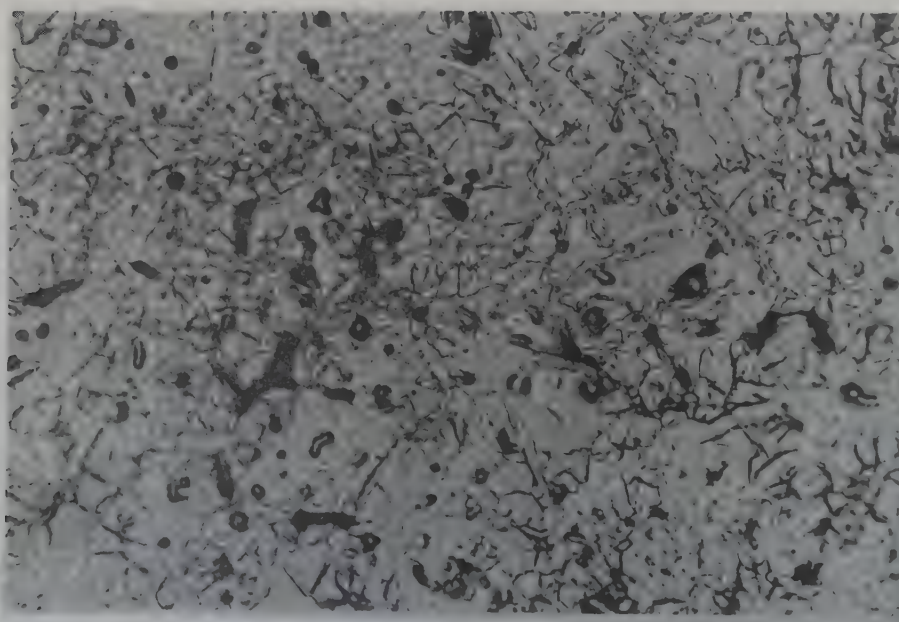
Fig 38(b)

 $C = 0,53$

fusion de
l'eutectique
1280°C



début de
fusion de la
matrice
1310°C

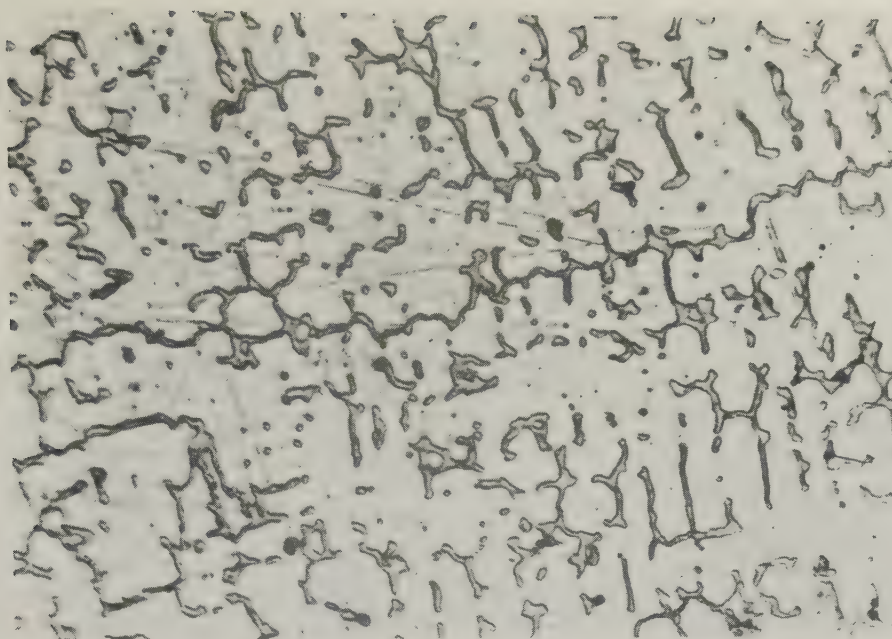


réapparition
d'un réseau
de carbures

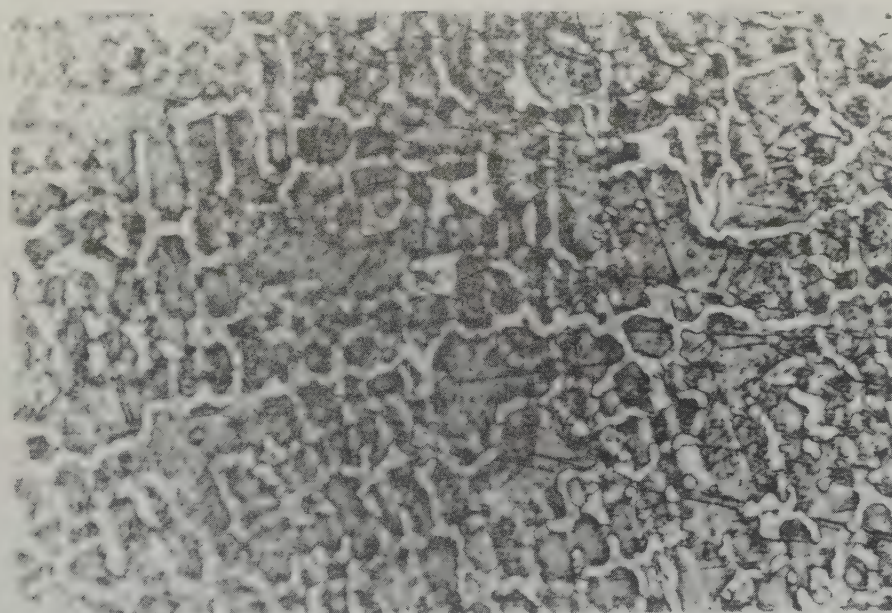
1240°C

Fig 38(c)

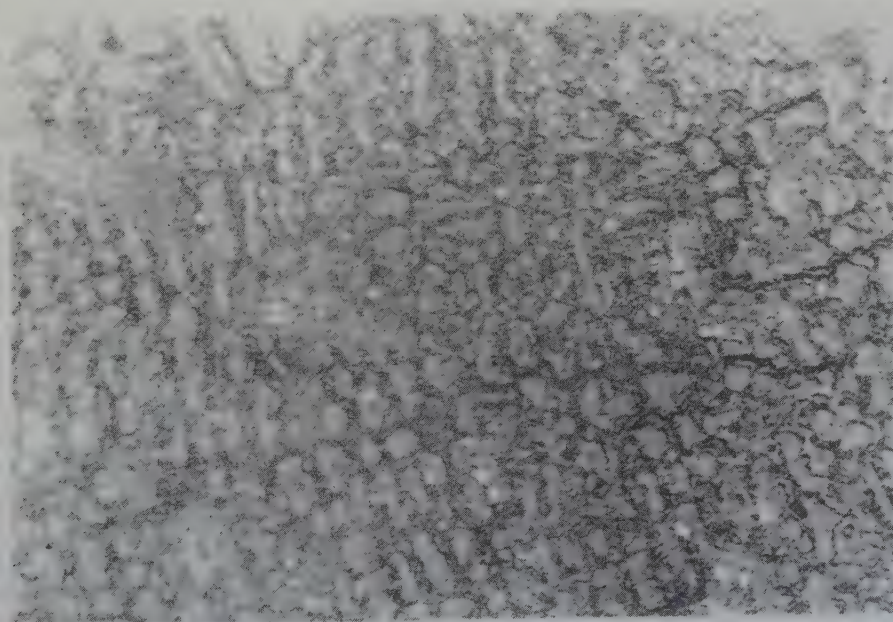
$C=0,62\%$
ESSAI n°1



580°C

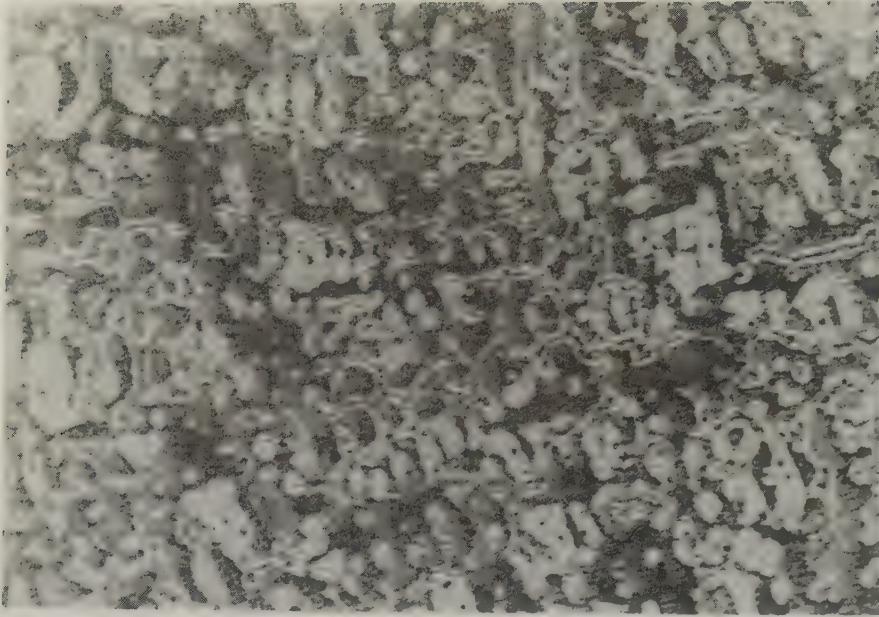


600°C



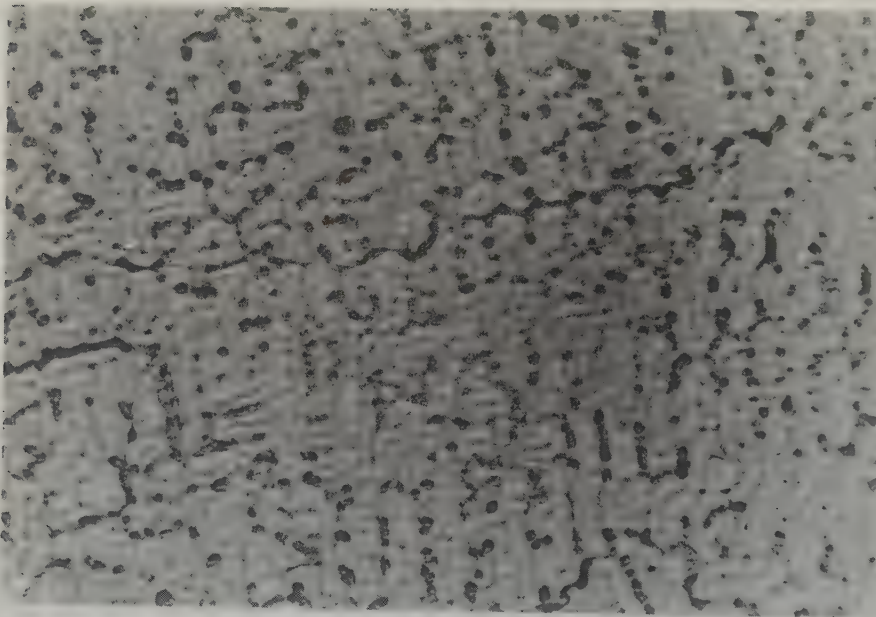
900°C

Fig 39 (a)



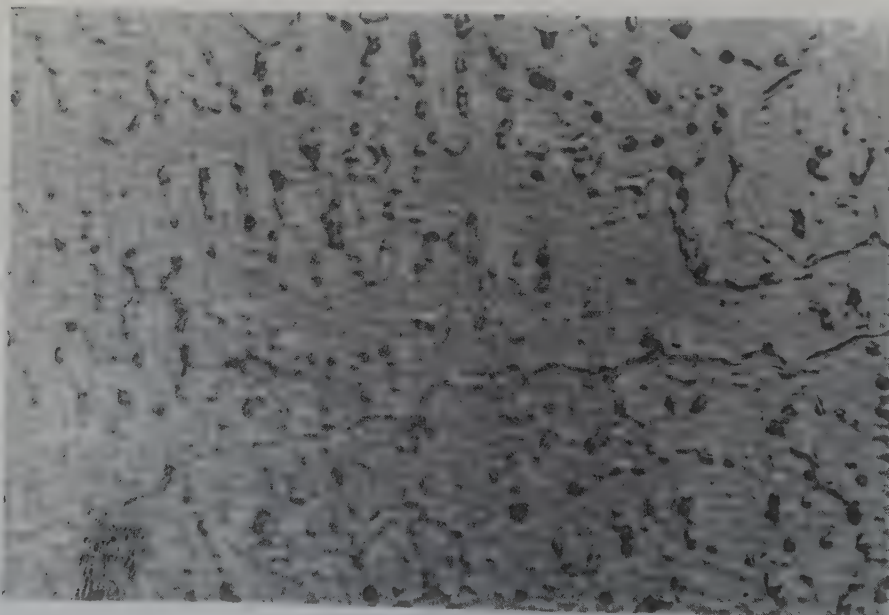
$C = 0,62\%$
ESSAI n°1

1150°C



fusion de
l'eutectique

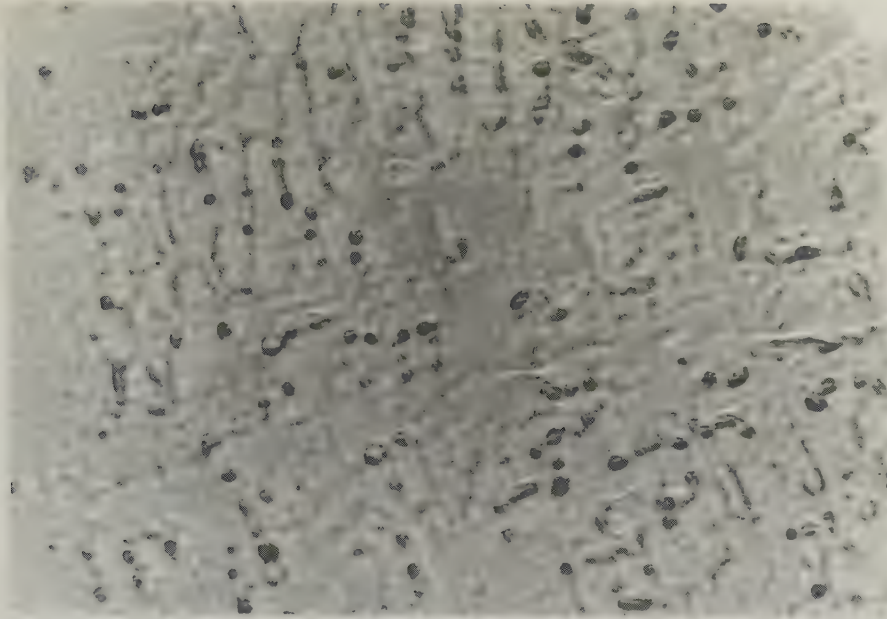
1280°C



fin de fusion
de l'eutectique

1300°C

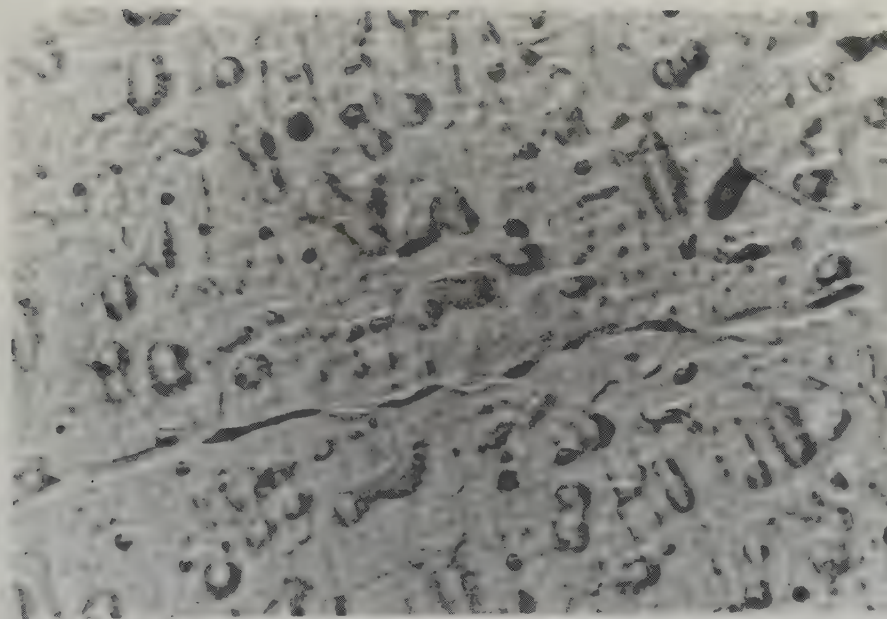
Fig 39(b)



$C=0,62\%$
Essai n° 1

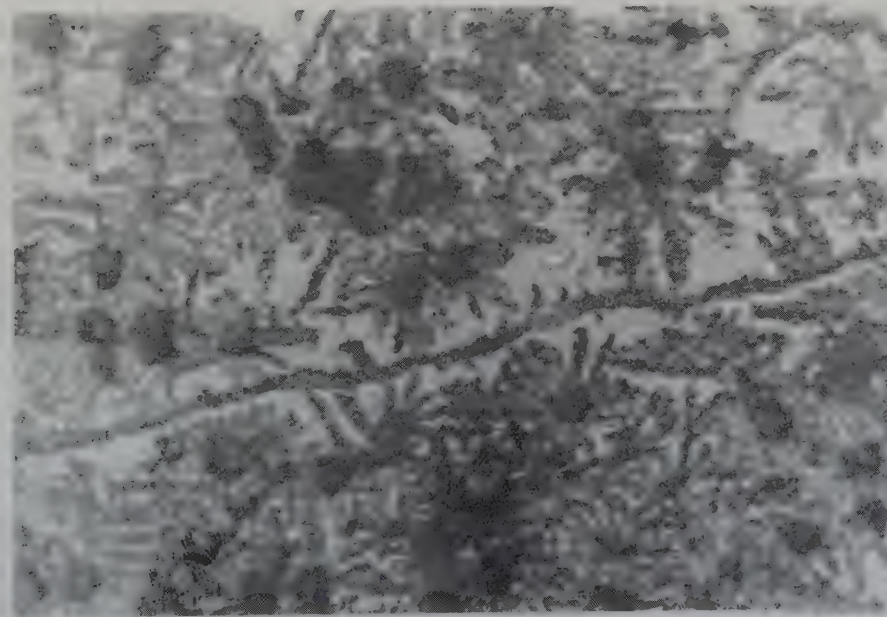
début de
fusion de
la matrice

1310°C



fusion de la
matrice puis
recristallisation

1250°C



400°C

Fig 39(c)

c) au cours du refroidissement rapide les zones fondues donnent lieu à une recristallisation spectaculaire sous forme d'énormes branches rayonnantes telle l'éclosion d'un bouquet de marguerites

Essai n°2

Nous avons tenu à confirmer ces phénomènes curieux. Les résultats d'un contre essai sur échantillon identique sont présentés à la figure n°40 où l'on est allé jusqu'à fusion de la matrice. L'épanouissement des "marguerites" s'est reproduit à partir des gouttes d'acier en fusion.

3,33- RESULTATS SUR ACIER A TENEUR ELEVEE EN NIOBIUM

Quelques clichés significatifs d'un examen sous vide sont présentés à la figure n°41 (a,b)

a) avant chauffage l'eutectique ségrégé est nettement visible à fort grossissement. Malheureusement le pouvoir séparateur du microscope associé au microfour VACUTHERM est insuffisant pour distinguer les lamelles constitutives de l'eutectique.

b) Au cours du chauffage de l'échantillon, on constate:

- vers 950° l'apparition des joints basaltiques sous l'effet de l'attaque thermique - Une fine précipitation dans les joints dendritiques, signe d'une ségrégation décelée par attaque thermique.

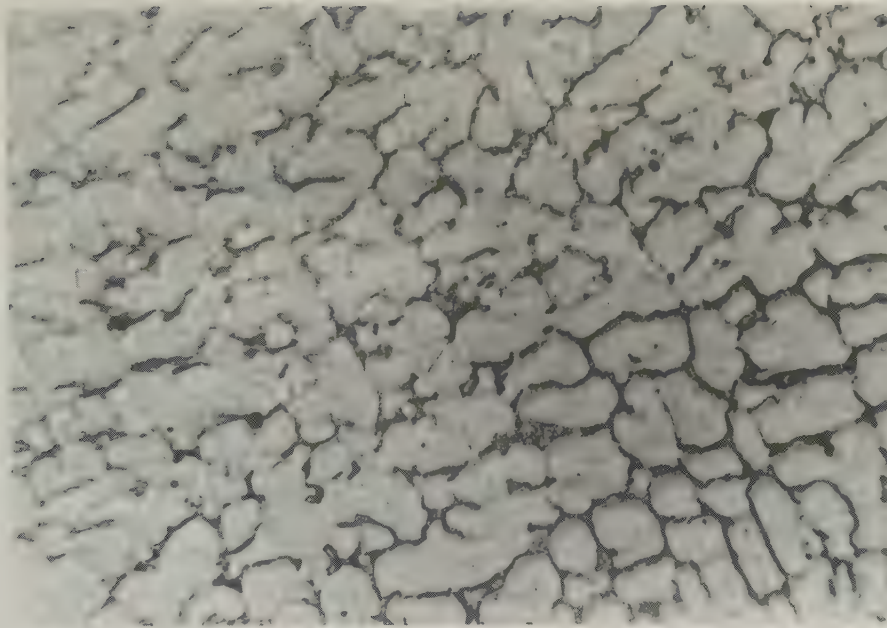
- A 1250°C l'eutectique ségrégé se globularise et fond

- Au-dessus de 1300°C l'eutectique a complètement disparu au profit d'une phase liquide tandis que la matrice rentre en fusion.

3,4 - CONCLUSIONS

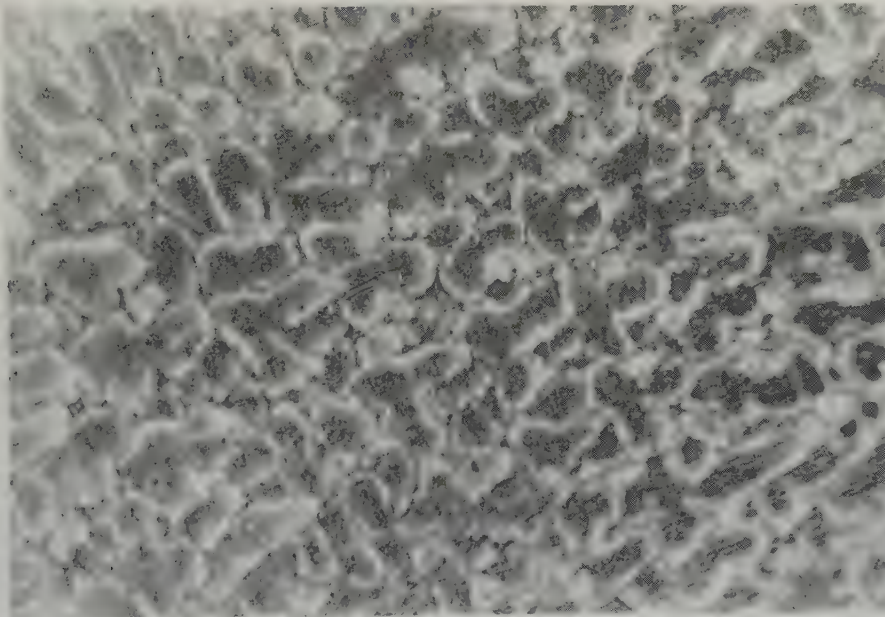
Tous les essais effectués présentent un point commun. Les ségrégations interdendritiques s'épaississent, globularisent en prenant l'aspect de petites gouttes disposées dans les joints.

La température de 1250° à 1300°C à laquelle se produit ce phénomène correspond bien à celle trouvée lors des essais de traction rapide à chaud en cours de chauffage des échantillons pour l'apparition de la ductilité nulle de l'acier.

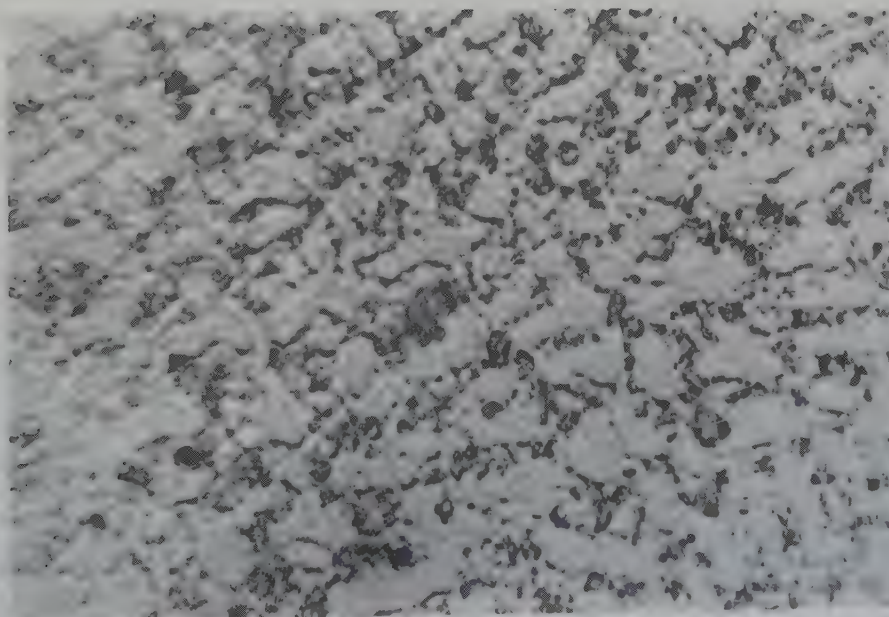


$C=0,62$
essai n° 2

20°C

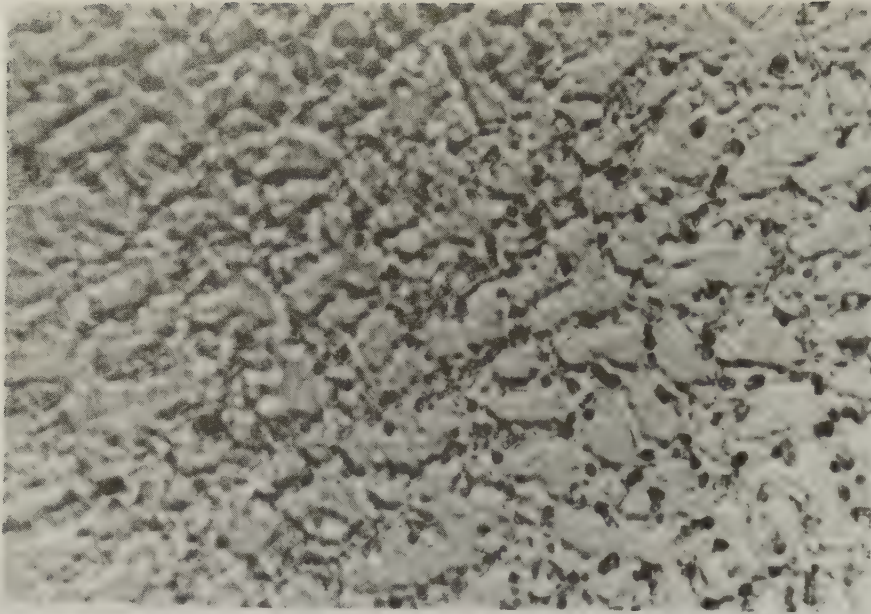


550°C

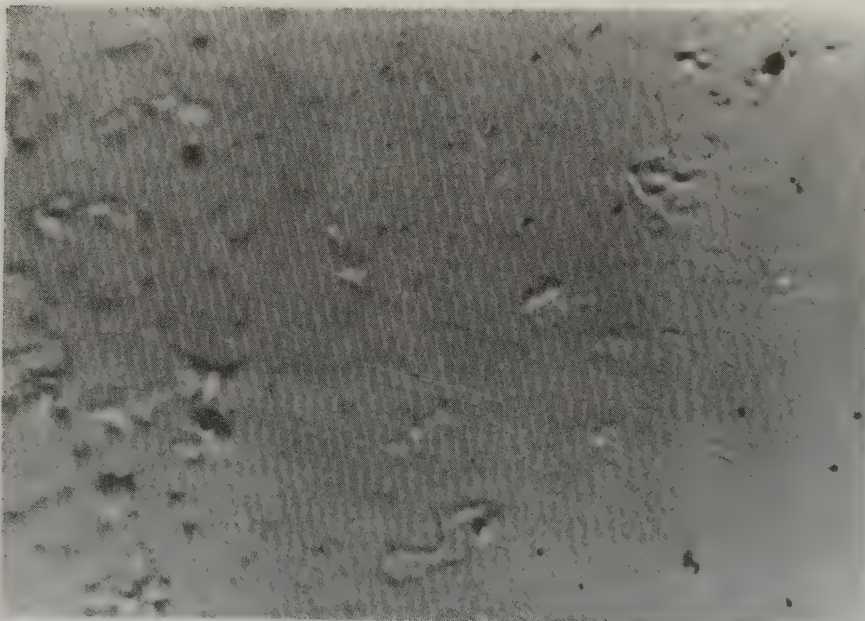


1250°C

Fig. 40 (a)

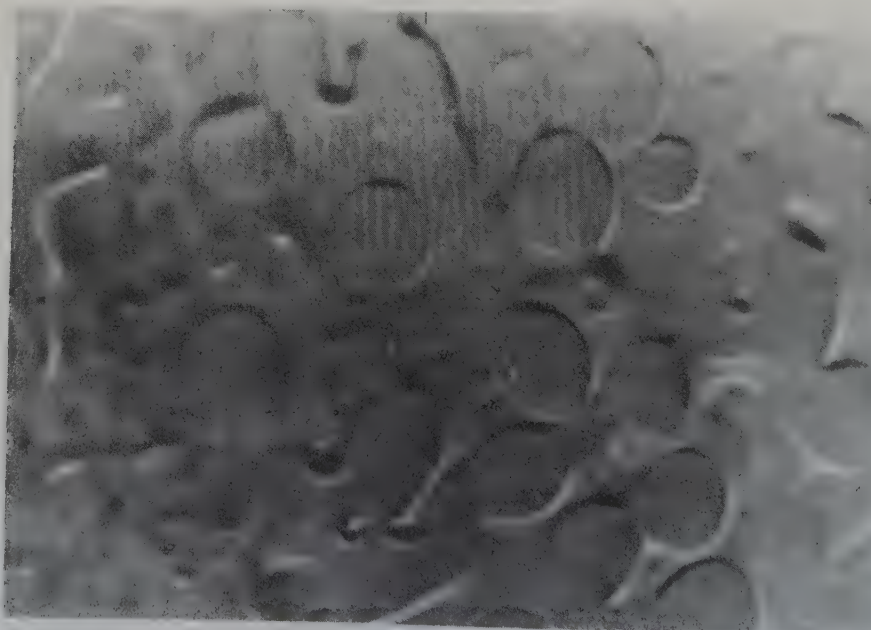


$C=0,62$
essai n°2
fusion de
l'eutectique
 1290°C



début de
fusion de
la matrice

1310°C



fusion de
la matrice

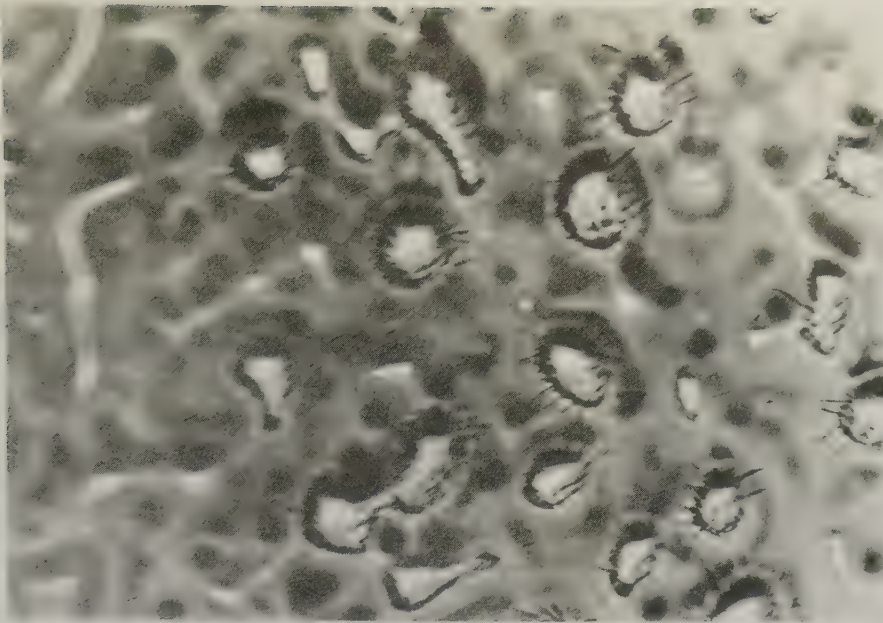
1320°C

Fig 40(b)

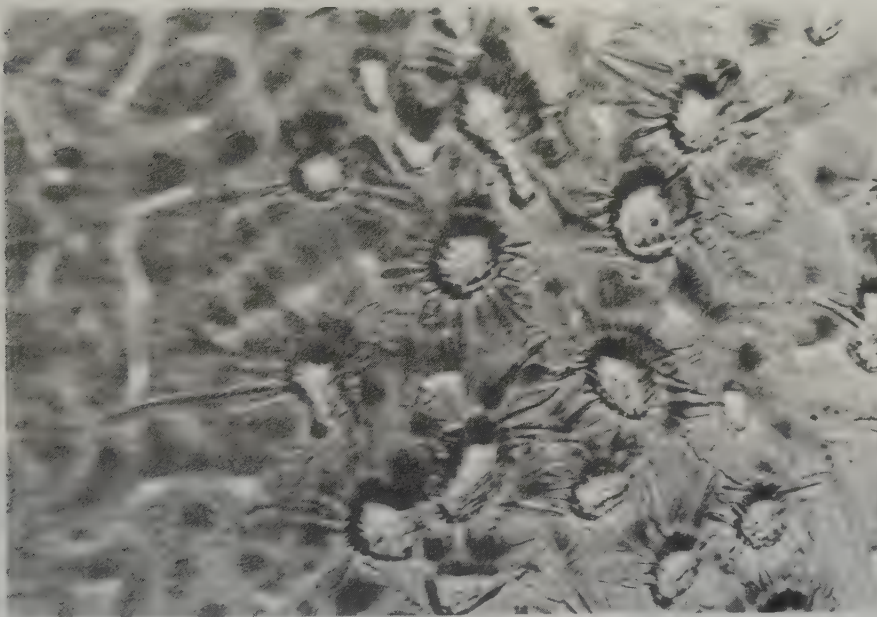
$C=0,62$
essai n°2

recristallisation

1250°C



1000°C



300°C

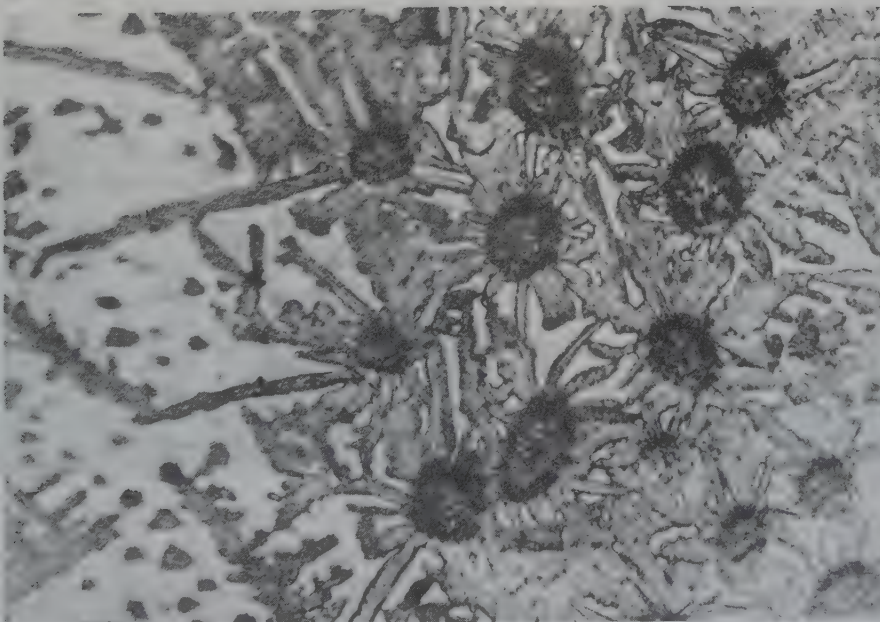
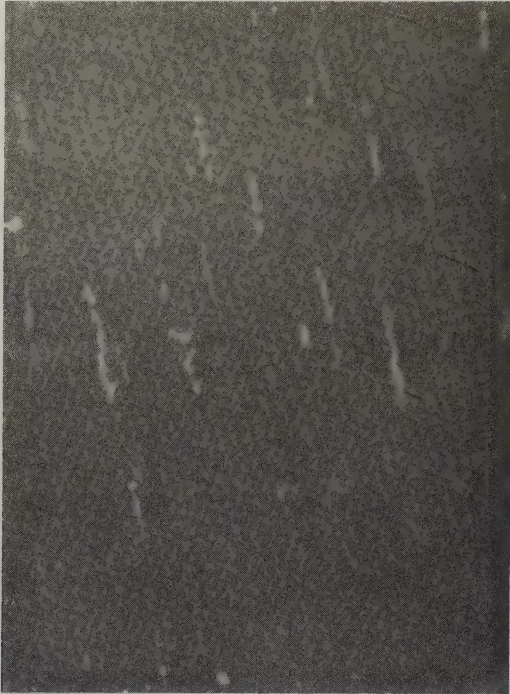


Fig 40(c).

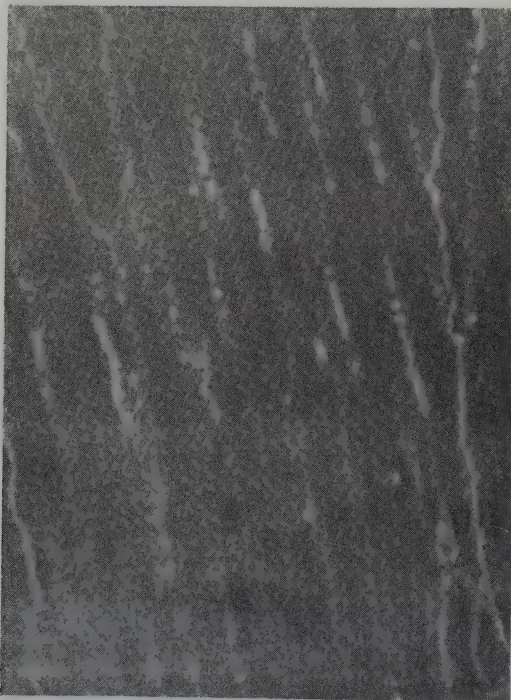
MICROGRAPHIES SUR PLATINE CHAUFFANTE AU GROSSISSEMENT
G 400 PRISES D'UN ACIER Z10 CN 25-20 CONTENANT 1,46%
DE NIOBIUM ET DEPOSE PAR SOUDURE



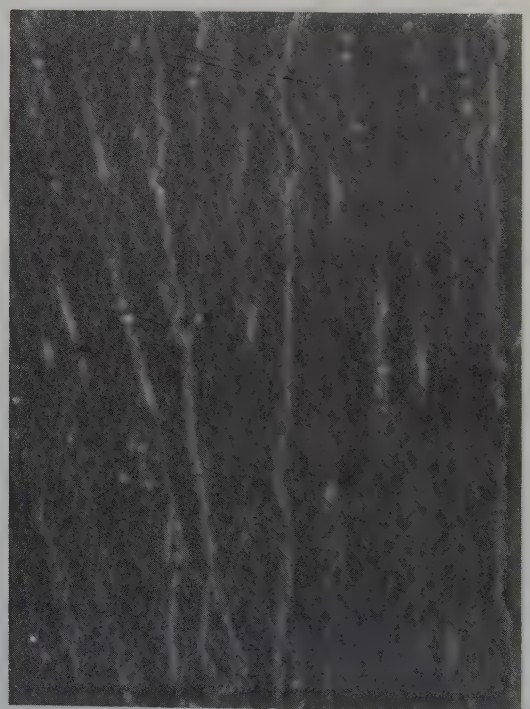
$\theta = 20^{\circ}\text{C}$.



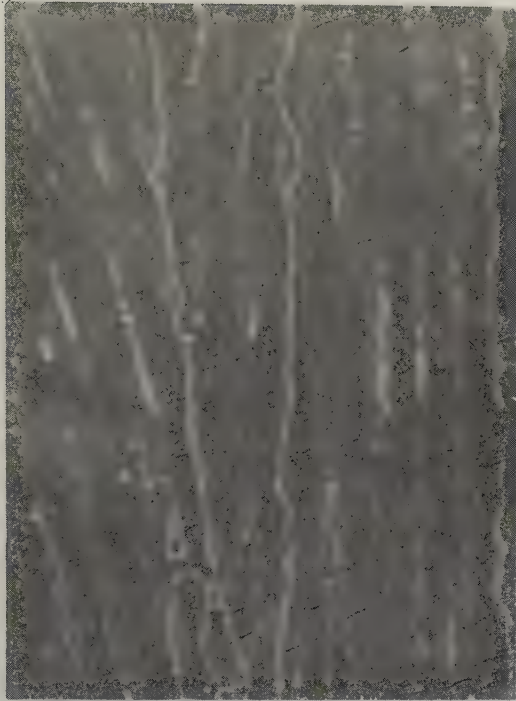
$\theta = 960^{\circ}\text{C}$ Apparition de filaments
le long des îlots ségrégués, des joints
dendritiques, des joints basaltiques



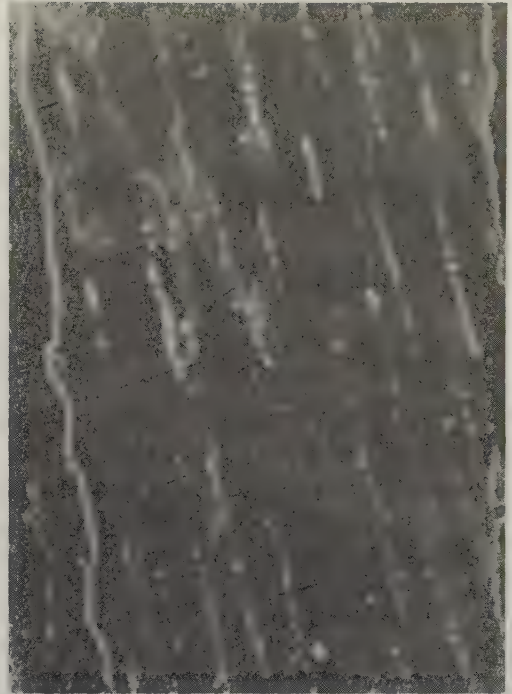
$\theta = 1100^{\circ}\text{C}$.



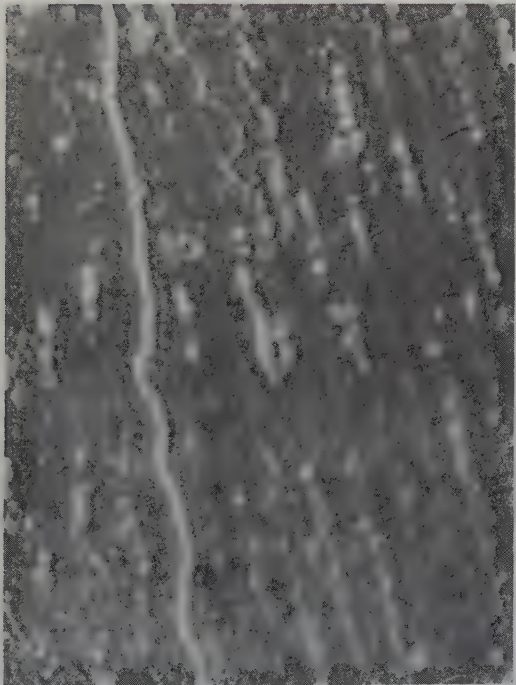
$\theta = 1125^{\circ}\text{C}$



$\theta = 1150^{\circ}\text{C}.$



$\theta = 1200^{\circ}\text{C}$



$\theta = 1250^{\circ}\text{C}$ Fusion des îlots sé-
gré-gés. et coalescence



$\theta = 1300^{\circ}\text{C}$

Il s'agirait ainsi de la fusion de l'agrégat eutectique disposé dans les joints de grains. Les résultats des essais en platine chauffante viennent ainsi confirmer ceux précédemment obtenus lors des essais de traction à chaud, reliés eux-mêmes à la sensibilité, à la fissuration en cours de soudage de l'acier.

4 - DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE FUSION DES EUTECTIQUES

4,1 - BUT POURSUIVI

Nous avons vu précédemment comment l'utilisation conjuguée de méthodes telles que

- l'essai de traction rapide à chaud
- la métallographie optique et électronique
- la métallographie à haute température

permet de comprendre le phénomène de fissuration à chaud des soudures d'acier 25-20 en voie de solidification et de le relier à la "liquation" d'un micro-agrégat eutectique ségrégué.

Certes, les examens en platine chauffante ont eu l'intérêt d'examiner "in situ" la fusion de l'eutectique, mais ils ne constituent pas une méthode suffisamment fine de détermination de la température de fusion de ces agrégats. En effet, nous savons que cette méthode est entachée d'erreurs systématiques, difficilement appréciables, inhérentes au montage même du thermocouple et de l'échantillon dans le four, à la circulation d'argon qui crée une convection à la surface de l'échantillon et non dans le trou de fixation du thermocouple.

Afin de confirmer de manière plus certaine les températures obtenues par les précédentes méthodes d'investigation nous avons pensé qu'il serait souhaitable d'utiliser un analyseur thermique.

4,2 - LOTS ETUDIES

Les essais d'analyse thermique étant très longs, nous nous sommes contentés de déterminer les température des transformations pour une série d'aciers 25-20 à teneur en carbone variable et à teneur élevée en silicium, c'est-à-dire les lots 41-42-43-44-45-46-47-48-49-28- couvrant la gamme AFNOR Z08 à Z63 CN 25-20.

4,3 - TECHNIQUE UTILISEE

Les analyseurs thermiques différentiels pour haute température sont matériels coûteux et peu répandus dans les laboratoires de métallurgie.

Nous avons utilisé un analyseur ATD 63- modèle 2 - de fabrication A.D.A.M.E.L. permettant l'étude à haute température, soit sous vide, soit sous balayage d'argon U (de préférence) des processus physicochimiques qui impliquent un échange de chaleur entre l'échantillon et l'enceinte dans laquelle il se trouve placé.

Cet appareil permet, pour de micro-échantillons, d'enregistrer simultanément les courbes :

- $\theta = f(t)$ reliant la variation de température du système de référence au temps.

- $\Delta\theta = f(t)$ reliant la différence de température existant à un instant donné entre l'échantillon étudié et un étalon de molybdène qui n'est le siège d'aucune transformation dans la gamme des températures d'essai.

a) échantillons

Les échantillons sont de petits cylindres de diamètre 6 mm, hauteur 7,5 mm, avec trou borgne axial $\phi = 3\text{mm}$, profondeur 2 mm, extraits par tournage dans des lingotins cylindriques, de diamètre 12 mm, obtenus par fusion des électrodes dans un moule en cuivre refroidi par circulation d'eau. Une technique analogue a été utilisée pour la préparation des échantillons de platine chauffante.

Les échantillons, dont l'axe est celui du lingot, ont ainsi une structure basaltique dirigée suivant l'axe. La structure initiale de l'acier est donc très voisine de celle obtenue pour un cordon de soudure en une passe.

b) conditions expérimentales

Les échantillons sont disposés dans de petits creusets en alumine frittée avec "doigt de gant" central. Les doigts de gants sont engagés dans les extrémités libres des gaines de thermocouple (figure n°42).

L'épaisseur de paroi n'est que de 0,2 mm afin de réduire l'inertie thermique.

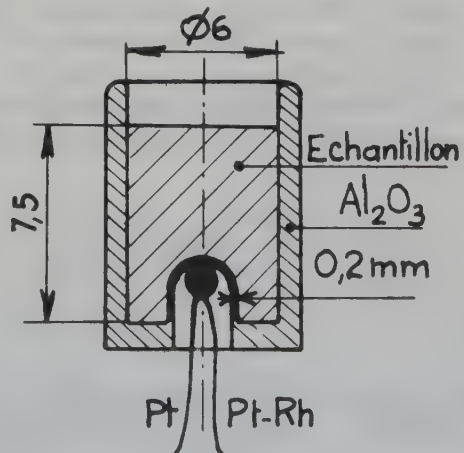


Figure n° 42

- thermocouple Pt - Pt/ Rh à 10%
- étalon molybdène
- atmosphère neutre d'argon U
sous pression de 50 g/cm²
- vitesse de chauffe 300°/h
- gamme des températures d'essai + 20° à 1450°C

4,4 - RESULTATS OBTENUS

Chaque échantillon a subi deux cycles de chauffage suivis de refroidissement, dont les résultats sont mis en courbe aux figures n°43 à 46.

Nous avons séparé les résultats obtenus au chauffage de ceux obtenus au refroidissement afin de mieux mettre en évidence l'hystérésis au refroidissement qui décale fortement la solidification de l'eutectique vers les basses températures.

Sur les figures n° 47 à 52 nous avons groupé les enregistrements les plus significatifs qui révèlent nettement les températures de liquidus et solidus de la matrice, liquidus et solidus de l'eutectique.

4,5 - INTERPRETATION DES RESULTATS

4,51 - LES LOTS D'ACIERS A FAIBLE TENEUR EN CARBONE C < 0,26%

Les Lots 41-42-43 ne présentent pas de pic révélateur de la fusion d'un eutectique ségrégué.

Cependant l'inspection métallographique au microscope électronique sur les échantillons de soudure nous donne tout lieu de penser que des micro-agrégats eutectiques existent déjà pour 0,20% de carbone. Mais leur quantité trop faible ne permet pas de les déceler en analyse thermique différentielle dont la sensibilité reste encore insuffisante. Il faut bien aussi remarquer que le volume des échantillons de l'analyseur est si faible que la réaction eutectique doit être très faiblement endothermique au chauffage pour les quantités microscopiques d'eutectique présentes.

En tenant compte de ces remarques nous avons prolongé sur les diagrammes n°43 à 46 la zone eutectique en pointillé jusqu'à 0,20% de carbone.

DIAGRAMME d'équilibre au CHAUFFAGE

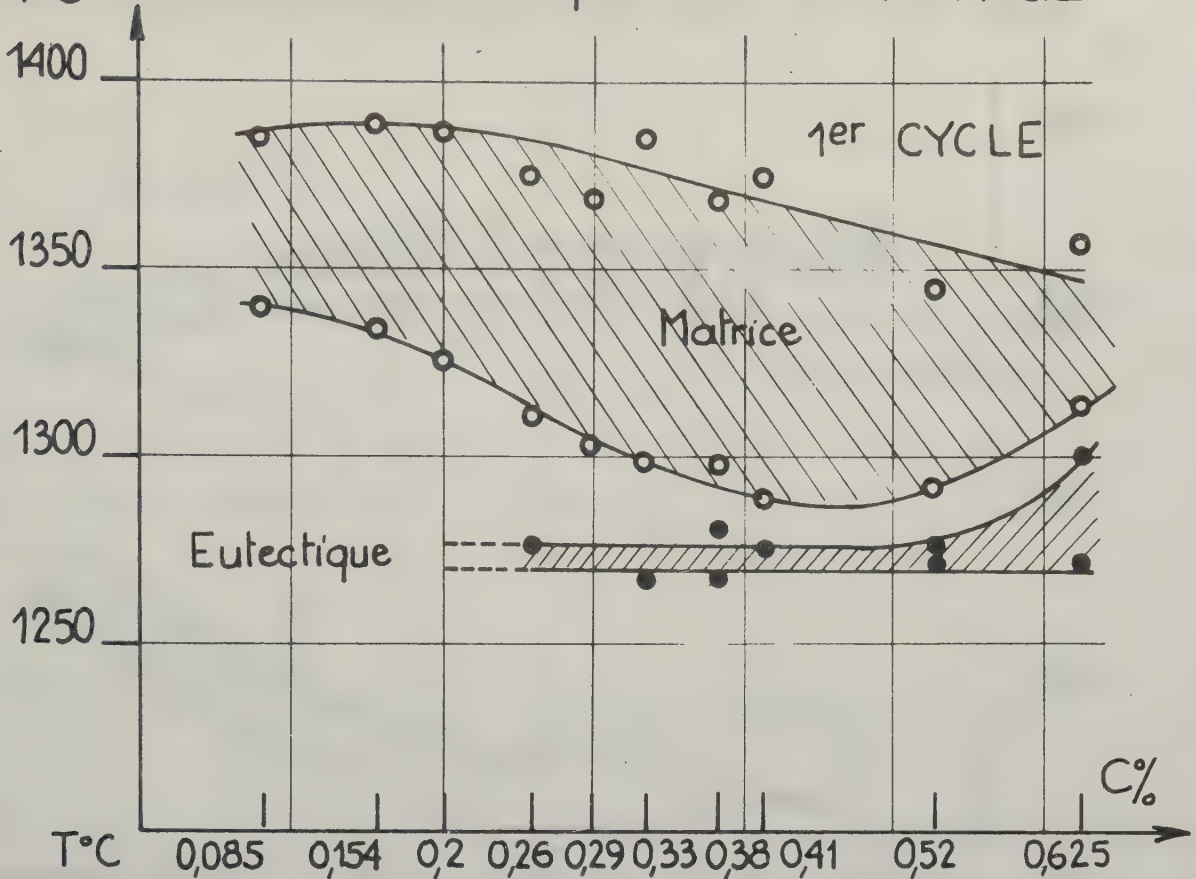


Fig. 43

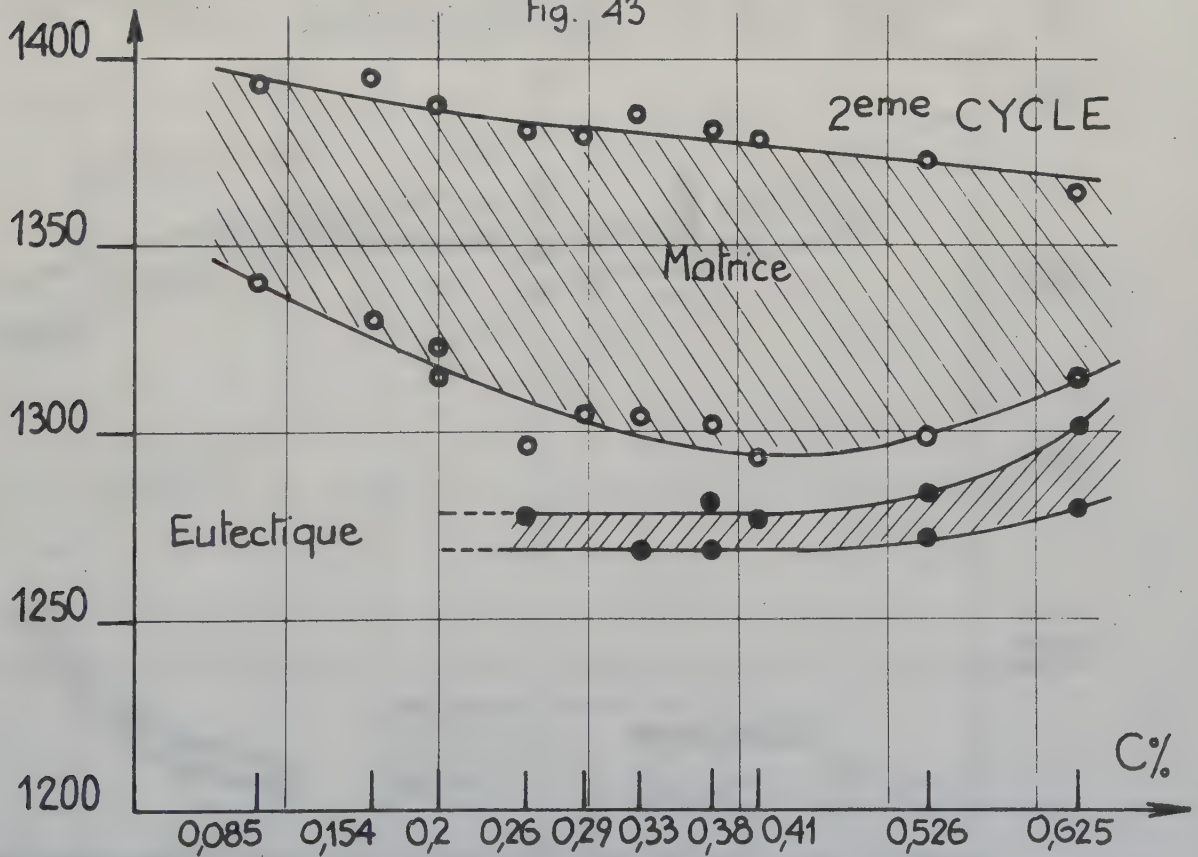


Fig. 44

DIAGRAMME d'équilibre au REFROIDISSEMENT

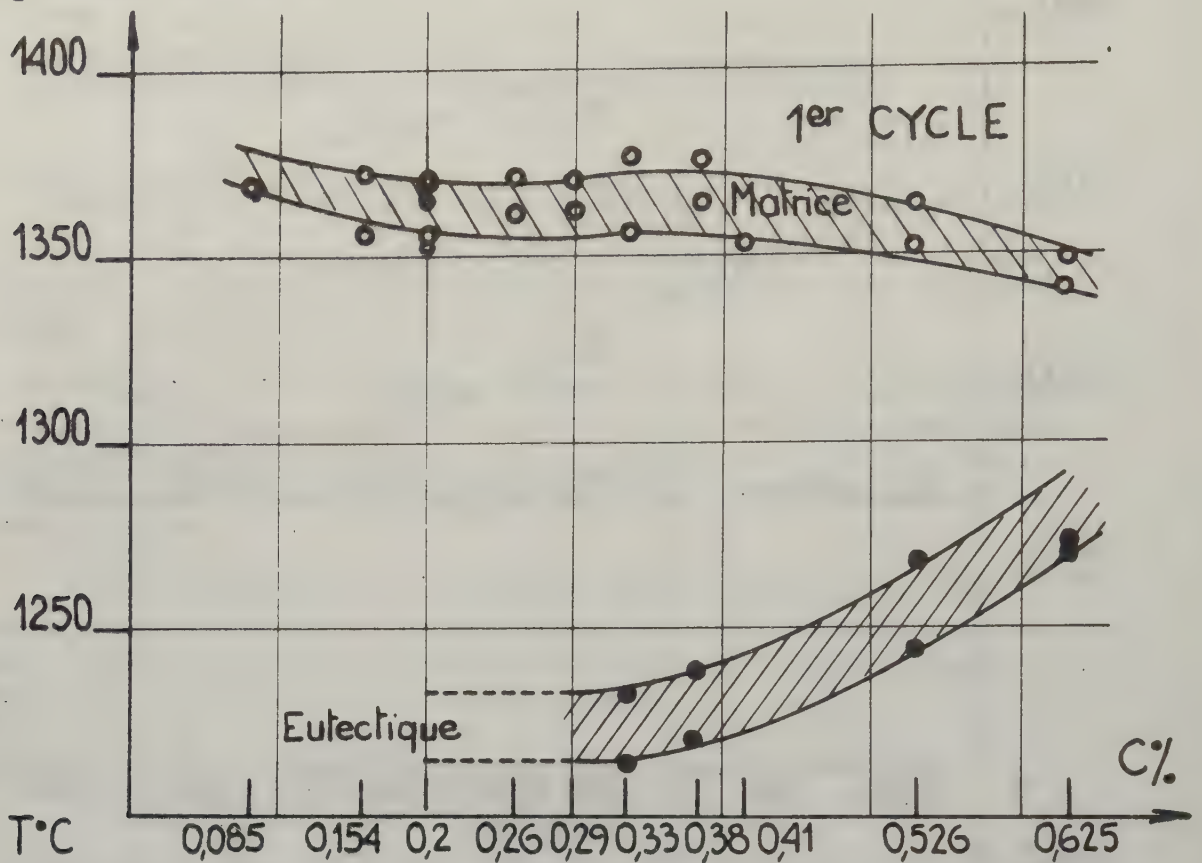


Fig. 45

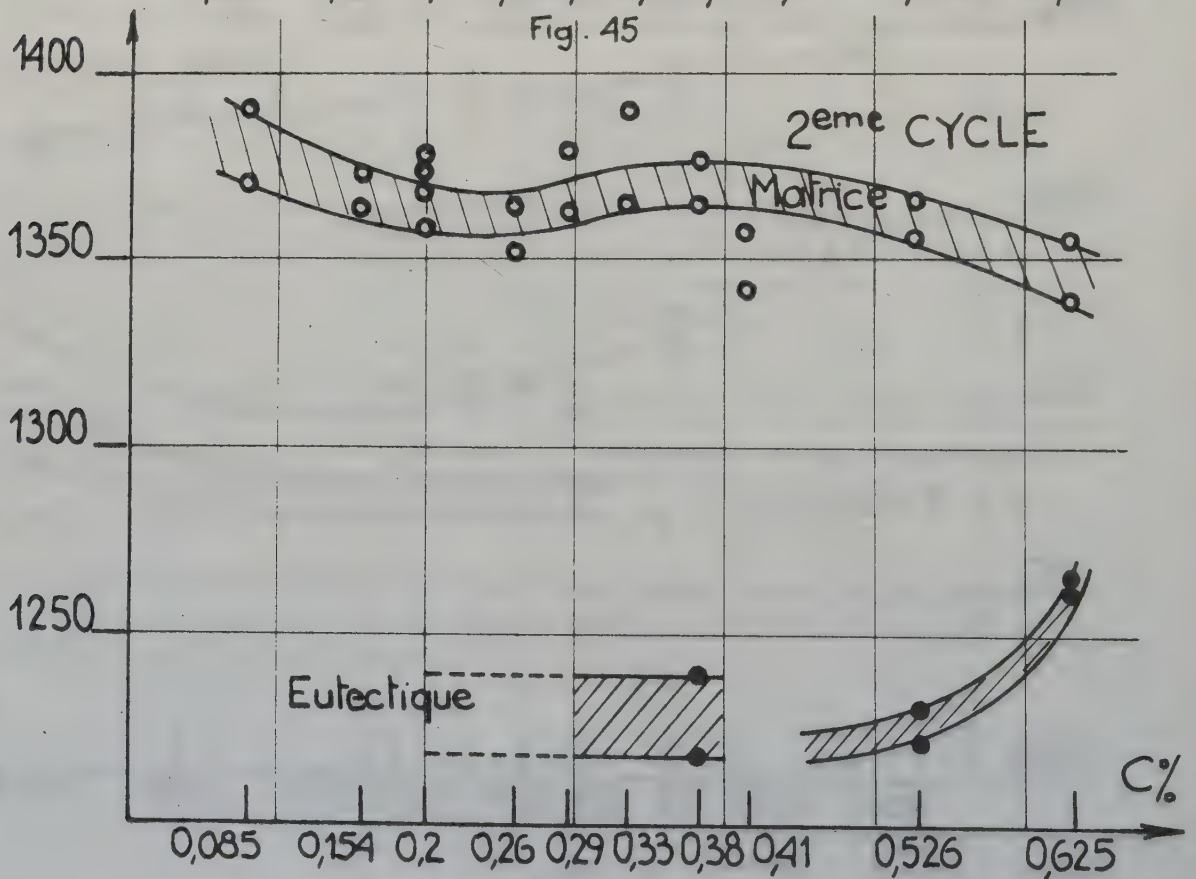
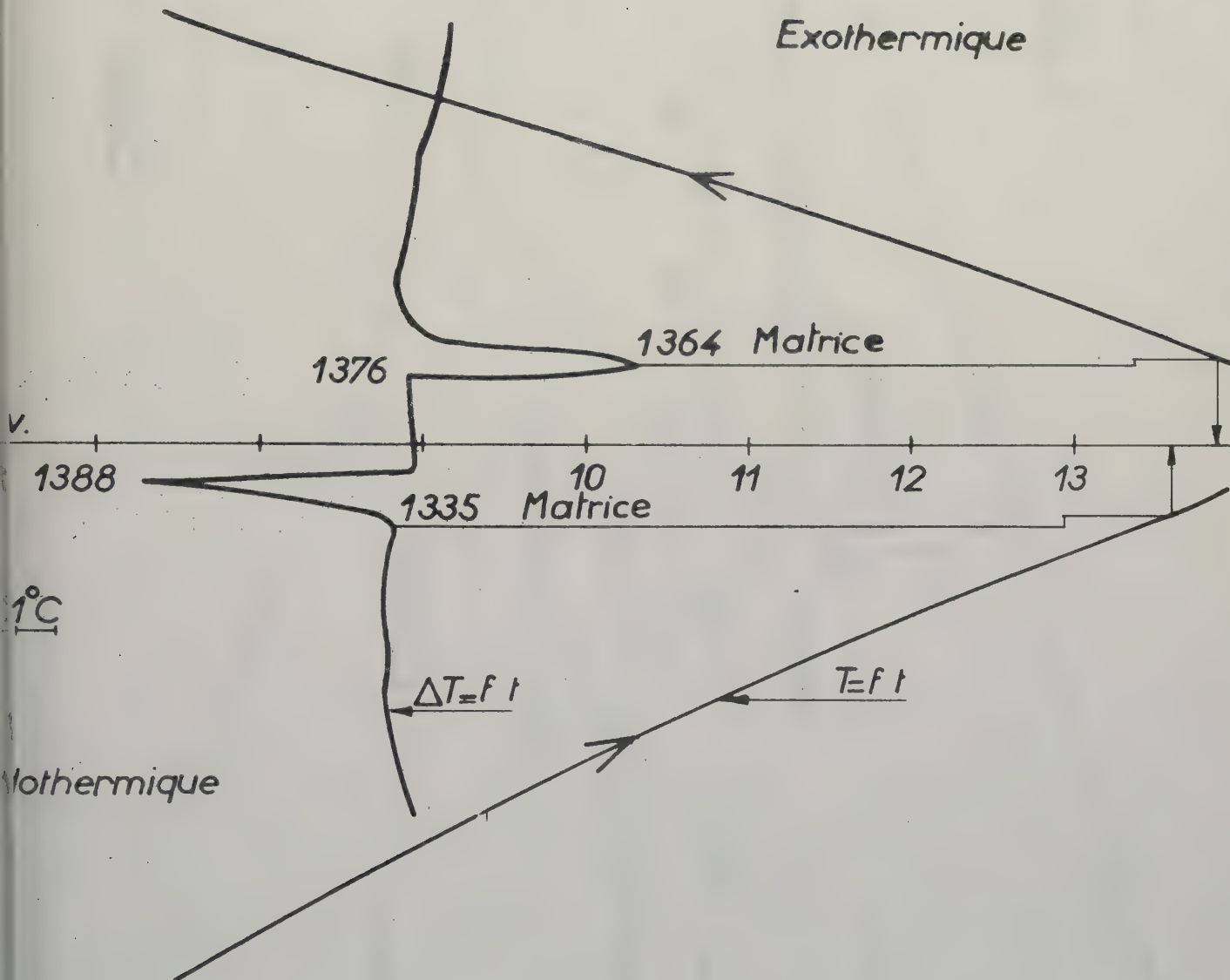


Fig. 46

Fig 47



$C=0,2 - 2^{\text{e}} \text{ cycle}$

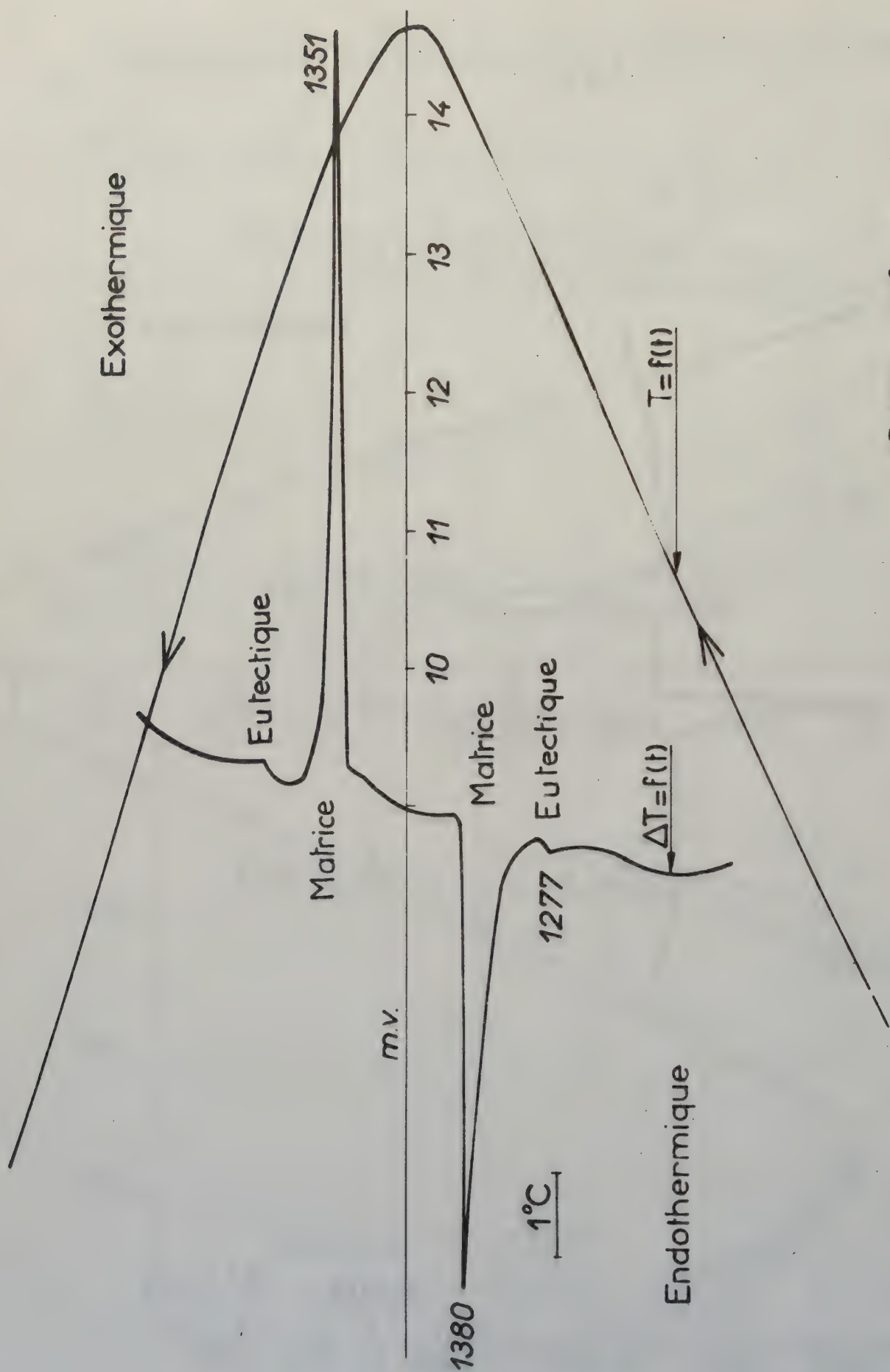


Fig 48

C=0,026. 2° cycle

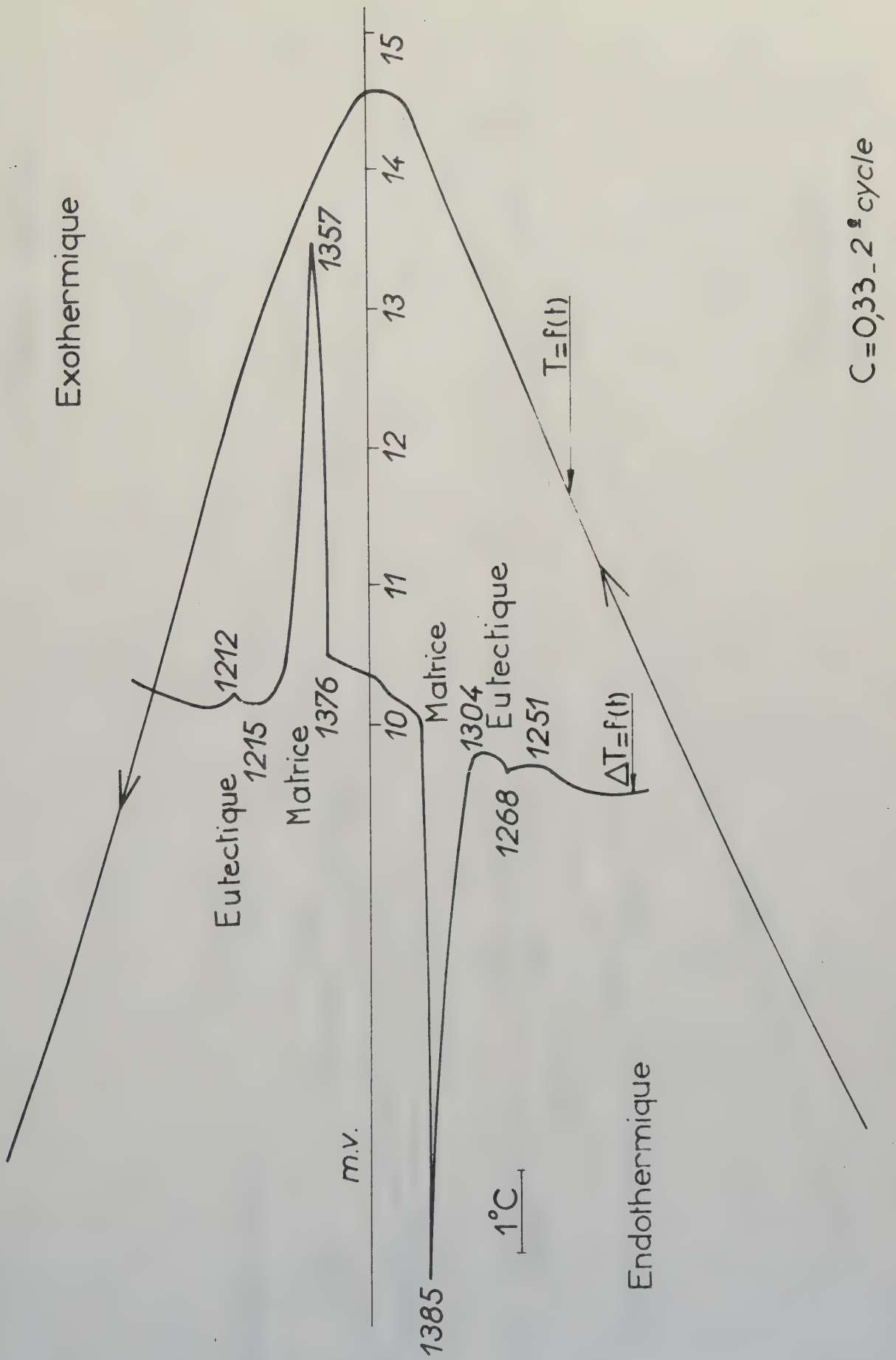


Fig 49

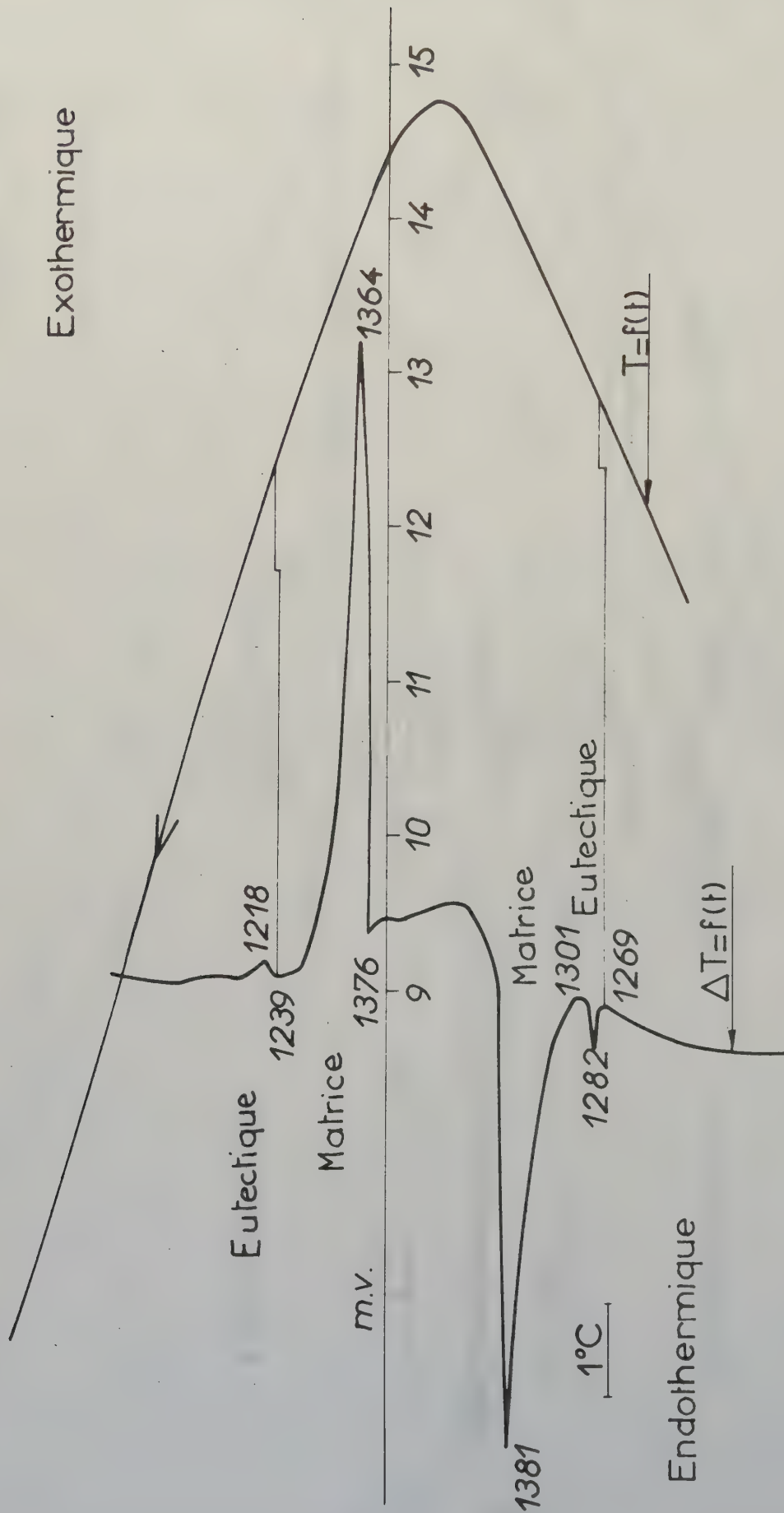
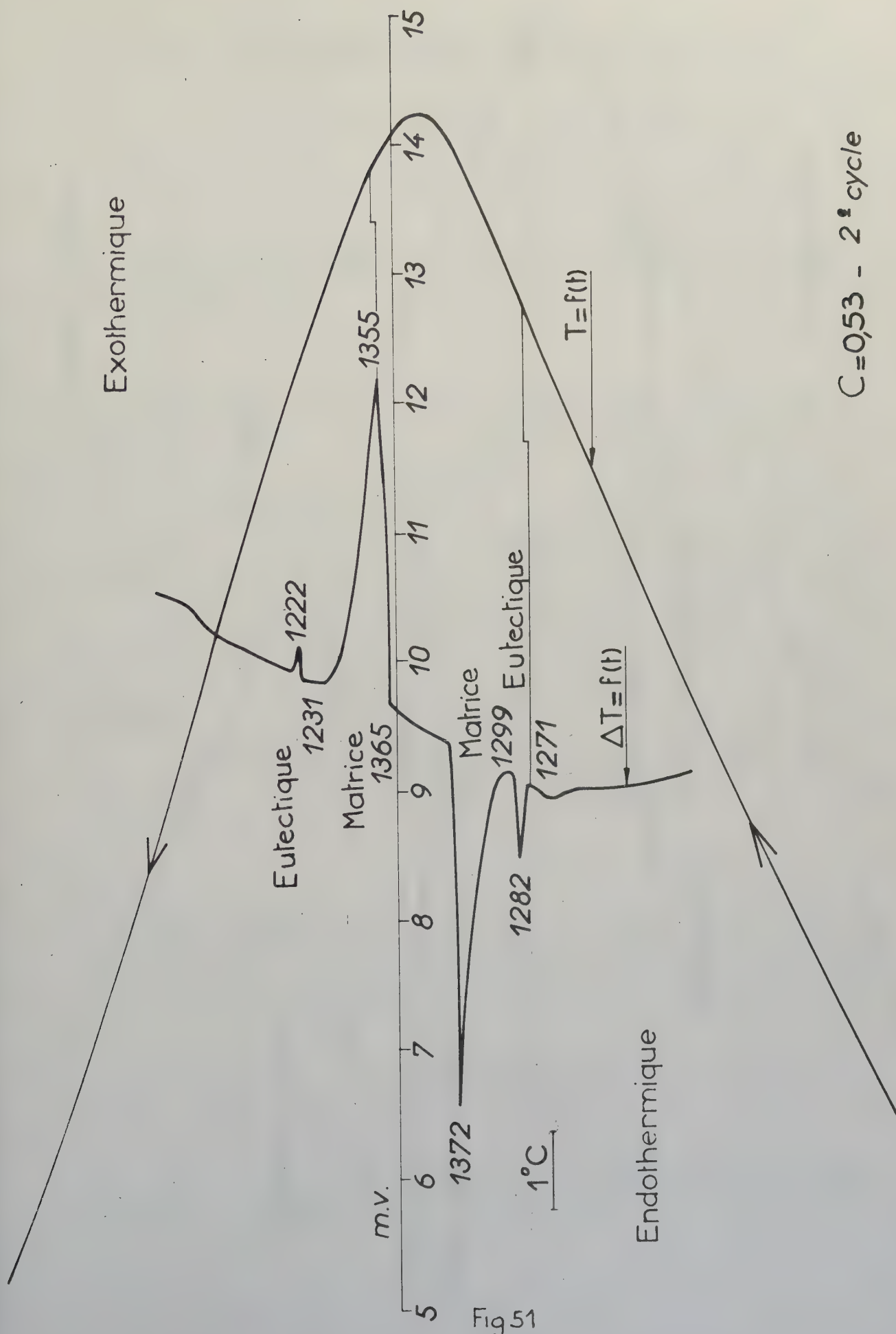


Fig 50

C=0,38- 2^e cycle



$C=0,53 - 2^\circ\text{cycle}$

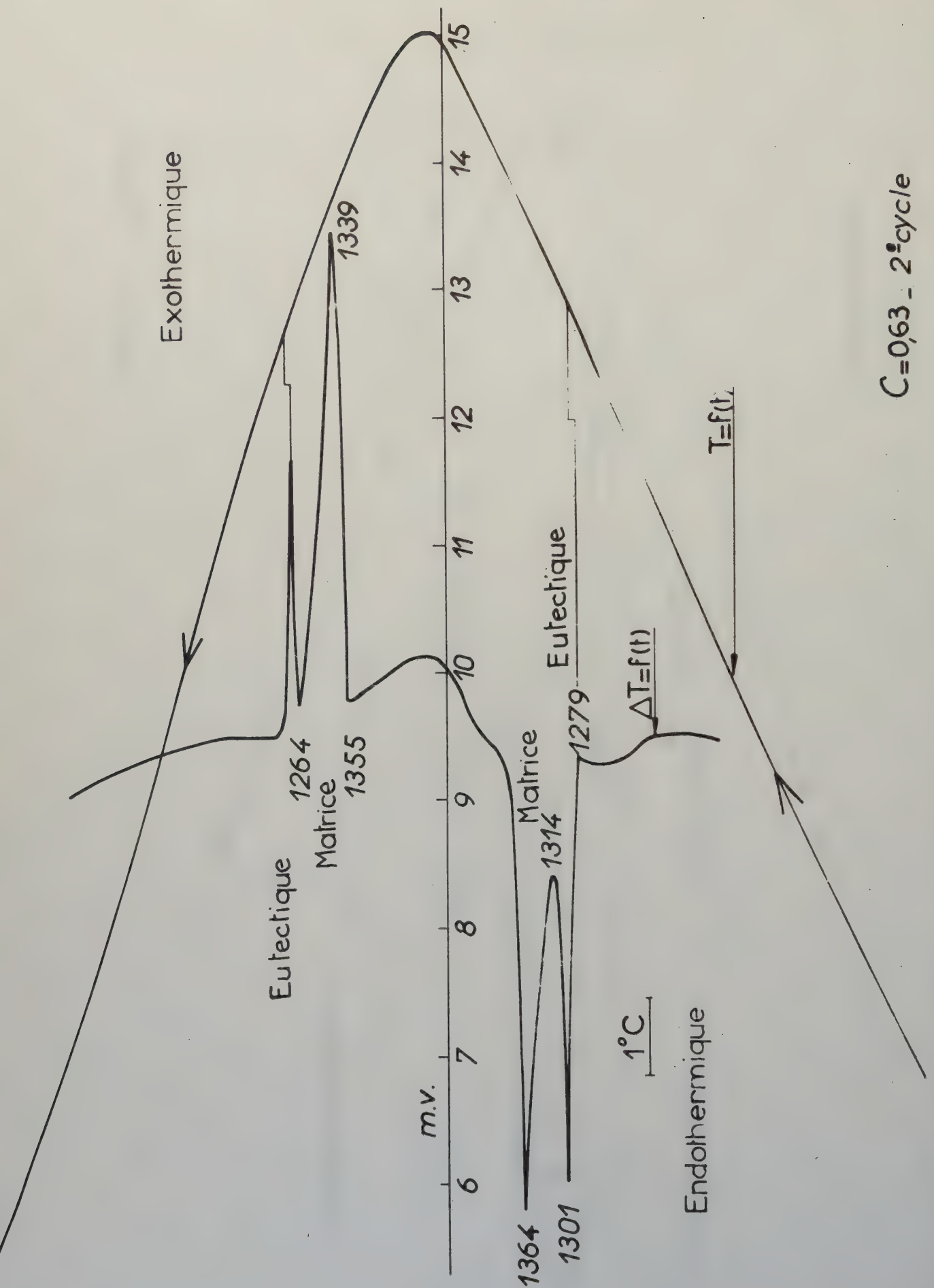


Fig. 52

$C = 0,63 - 2^{\circ}\text{cycle}$

4,52 - LES LOTS D'ACIERS A FORTE TENEUR EN CARBONE $C \geq 0,26\%$

Les Lots 44 -45-46-47-48-49-28 présentent un pic de fusion de l'eutectique d'autant plus important que la teneur en carbone est élevée. Ceci est bien conforme à l'abondance croissante d'eutectique révélée par la métallographie.

Pour $0,52 > C > 0,20$ l'intervalle de fusion de l'eutectique paraît constant 1268°C à 1276°C . Il s'agirait donc du même eutectique.

Essai au		Z52 CN 25-20		Z63 CN 25-20	
		Platine	Analyseur	Platine	Analyseur
Chaufrage	Matrice { liquidus solidus	1310°	1345° 1292°	1320°	1357° 1314°
	Eutectique { fin de fusion début de fusion	$\approx 1280^{\circ}$ $\approx 1280^{\circ}$	1277° 1272°	$\approx 1290^{\circ}$ $\approx 1290^{\circ}$	1301° 1272°
Refrondissement	Matrice { liquidus solidus	? ?	1364° 1353°		1349° 1341°
	Eutectique { fin de fusion début de fusion	$\approx 1240^{\circ}$ $\approx 1240^{\circ}$	1258° 1245°	$\approx 1250^{\circ}$ $\approx 1250^{\circ}$	1273° 1272°

Pour $C \geq 0,52$ l'intervalle de fusion eutectique s'accroît de 1272°C à 1301°C . Nous pensons que la nature de l'eutectique est différente. Cette hypothèse semble confirmée par la figure N° 53 sur laquelle nous avons porté les aires des pics de la réaction eutectique en fonction du titre en carbone.

On sait (28) que très approximativement la quantité de chaleur dégagée dans des conditions expérimentales identiques et pour un même appareil est proportionnelle à l'aire du pic correspondant au dégagement ou à l'absorption de chaleur.

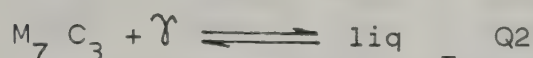
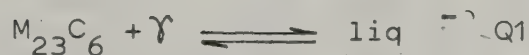
Cette quantité de chaleur est elle-même proportionnelle à la masse de matière en réaction donc, dans notre cas, à la quantité d'eutectique.

Cette courbe présente deux discontinuités situées approximativement pour 0,2 et 0,4 à 0,5% de carbone en masse dans l'alliage.

- La variation quasi linéaire entre ces deux titres traduit que l'acier comporte une quantité linéairement croissante (règle des segments inverses) d'eutectique ($M_{23}C_6 + \gamma$)

avec le carbone introduit dans l'acier.

- Par contre, la brusque augmentation du pic vers 0,4-0,5% de carbone ne peut s'expliquer par un accroissement brutal du volume d'eutectique. Mais bien par la formation d'un nouvel agrégat ($M_7C_3 + \gamma$) par exemple, dont l'enthalpie libre de réaction est nettement plus importante :



avec $|Q2| > |Q1|$

Cette hypothèse sera d'ailleurs confirmée par radiocristallographie au chapitre 8 et par des mesures de résistance électrique au chapitre 5.

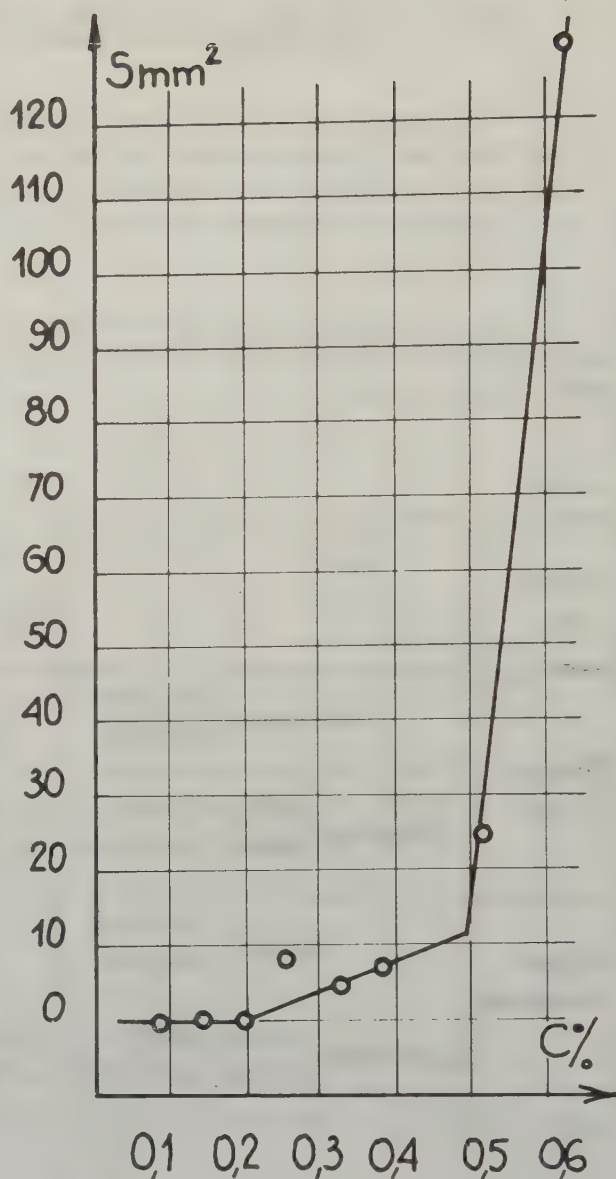
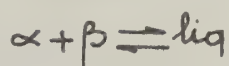


Figure n°53

REMARQUE

Toutes les courbes enregistrées indiquent nettement pour la réaction eutectique une température de début et une température de fin de transformation assez voisines. La transformation n'est donc pas invariante. Ceci n'a rien d'étonnant au regard de la loi de GIBBS

Considérons en effet un alliage ternaire à 3 constituants A B C présentant une réaction eutectique du type



La variance est $v = C + 1 - \varphi = + 3 + 1 - 3 = 1$
La réaction n'a plus lieu à température constante comme dans les alliages binaires, mais dans un intervalle de température de faible étendue.

Dans notre cas particulier il y a quatre éléments principaux : Fe, Cr, Ni, C.-Si la réaction eutectique est du type carbure + austénite $\rightleftharpoons$ liquide on a bien $V = 4 + 1 - 3 = 2$. En se fixant la concentration en carbone il reste bien $V = 1$.

4,53 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS D'ESSAI EN PLATINE CHAUFFANTE

Il y a bon accord des résultats présentés à la figure 43 et la figure 45 avec les planches de micrographies des figures 38- 39 - 40.

Les différences proviennent du phénomène d'hystérèse. En effet, la montée en température et le refroidissement en microfour à platine chauffante ont été exécutés plus rapidement qu'à 300°C/h.

Ce phénomène explique aussi les différences que l'on a pu obtenir entre les résultats de l'analyseur thermique et ceux de l'essai de traction rapide à chaud.

5 - CONCLUSION GENERALE

Pour tous les groupes d'aciers étudiés la microscopie met en évidence l'existence de micro-agrégats eutectiques intergranulaires si la teneur en soluté est trop élevée.

L'utilisation de la microscopie à haute température et de l'analyse thermique différentielle nous ont permis de :

- photographier la fusion des eutectiques ségrégés
- déterminer leur intervalle de fusion (1260 - 1300°C).

Cette gamme de températures correspond bien à l'apparition de ductilité nulle lors des essais de traction rapide à chaud.

Les essais d'analyse thermique au refroidissement abaissent fortement l'intervalle eutectique vers 1220- 1250°C par suite du phénomène de retard à l'équilibre. Ainsi l'intervalle de température compris entre le solidus de la matrice et

la réaction eutectique est fortement accru. Il en est probablement de même au cours des essais de traction rapide au refroidissement et au cours de la solidification des soudures. Pendant cet intervalle de température les contraintes de retrait ont le temps de se développer, ce qui explique :

- la faible ductilité obtenue lors des essais de traction rapide au cours du refroidissement
- la fissuration des soudures en voie de solidification.

CHAPITRE V

SCLEROMETRIE ET RESISTANCE ELECTRIQUE

La métallographie nous a permis de déceler dans les aciers 25-20 déposés par soudure et contenant des teneurs croissantes en silicium; carbone ou niobium des phases ségrégées d'autant plus abondantes que ces éléments ont une teneur élevée.

Il est intéressant de connaître :

- la dureté de ces phases et de la comparer avec celle de la matrice austénitique
- l'évolution de la dureté de l'alliage en fonction du titre en soluté

Pour le premier objectif des essais de microdureté sous faible charge (10 grammes) sur banc métallographique ont été envisagés. Malheureusement l'empreinte du diamant Vickers déborde largement des précipités sur la matrice.

Ne pouvant obtenir satisfaction avec le microduremètre GIRSCHIG, nous nous sommes contentés de faire des essais classiques de dureté :

- soit dans les cordons de soudure extraits des essais de fissuration CEA
- soit dans des sections transversales de lingotins de soudure obtenus par fusion d'électrodes en moule de cuivre

I - DURETE DES DEPOTS A TENEUR VARIABLE EN SILICIUM

Les essais de dureté Vickers sous charge de 5 daN ont été exécutés.

1,1 - SUR LES CORDONS DE SOUDURE DES PLAQUES DE FISSURATION CEA

Pour chaque lot d'acier 3 filiations de dureté ont été opérées (voir figure n°2)

- deux dans le plan de symétrie du cordon
- une en peau parallèlement à la surface du cordon

La valeur pointée sur la figure n°1 représente la moyenne d'une douzaine de pointés.

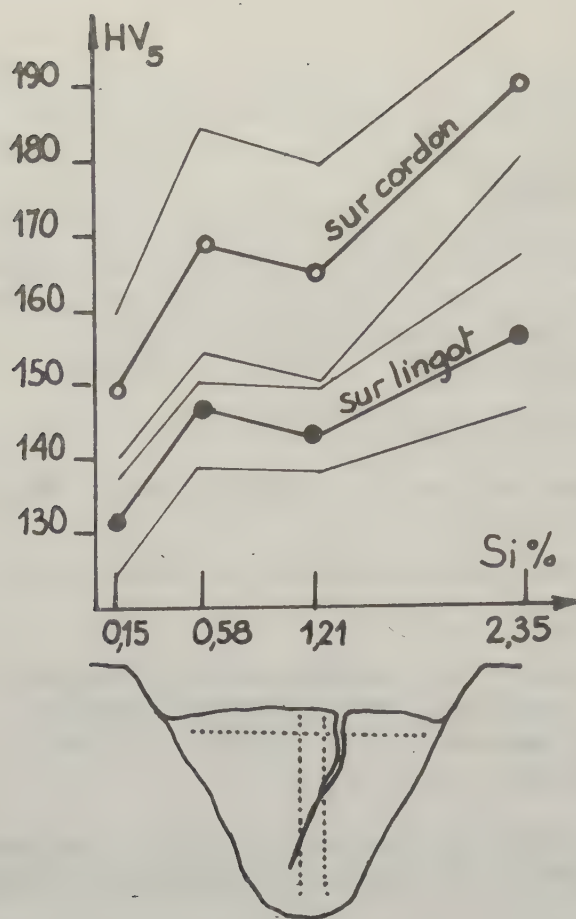


Figure n°1

Figure n°2

1,2 - Sur des sections transversales de lingotins

Chaque point de la figure n°1 représente la moyenne d'une cinquantaine d'essais. Les zones hachurées indiquent la dispersion des résultats.

1,3 - Conclusion

On constate un accroissement de la dureté lorsque la teneur en silicium s'accroît.

Les résultats obtenus sur cordons de soudure sont plus élevés que ceux obtenus sur lingotins parce que le grain est plus fin. Ceci résulte d'une vitesse de solidification plus grande des cordons de soudure. Les lingotins plus massifs mettent plus de temps à se refroidir, ce qui conduit à une cristallisation plus grossière et à une précipitation de phase eutectique moins bien répartie.

2 - DURETE DES DEPOTS A TENEUR EN NIOBIUM VARIABLE

Les essais entrepris dans les mêmes conditions que ci-dessus et dont les résultats sont présentés à la figure n°3 indiquent une croissance de la dureté lorsque la teneur en niobium du dépôt augmente de 0,65% à 1,46%.

Ceci traduit une proportion linéairement croissante d'eutectique ségrégué austénite-carbure de niobium.

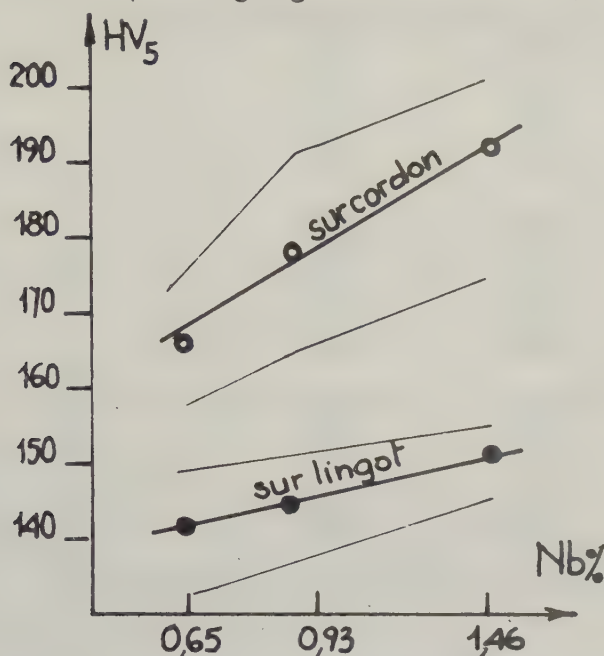


Figure n°3

3 - DURETE DES DEPOTS A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

3,1- DANS LE CADRE D'ESSAIS PRELIMINAIRES nous avons utilisé des électrodes de diamètre 3,2 mm pour effectuer quelques essais de fissuration sur acier 25-20 à teneur en carbone variable et décider de la gamme d'électrodes de 4 mm à réaliser.

Ces électrodes de 3,2 mm constituent les lots 11-12-13-14- dont l'analyse chimique sur dépôt AFNOR a été donnée au chapitre concernant la fissuration. Les résultats d'essais de dureté sur cordons sont les suivants :

Lot	C%	moyenne HV	écart Δ
11	0,054	194	
12	0,13	197	3
13	0,26	222	25
14	0,34	224	2

Ainsi entre 0,13 et 0,26% de carbone il y a une augmentation très importante de la dureté, due probablement à l'apparition de l'eutectique de carbure de chrome et d'austénite.

3,2 - RESULTATS COMPLEMENTAIRES SUR CORDON DE SOUDURE

Afin de confirmer cet accroissement brutal de dureté vers 0,20% de carbone nous avons effectué des essais de dureté complémentaires sur d'autres cordons de soudure provenant de lots à teneur en carbone variable. Les résultats sont indiqués au tableau ci-après.

Si%	Acier lot	C%	HV moyen	ecart Δ
$\approx 0,30$	15	0,04	183	13 36 5
	5	0,10	196	
	16	0,21	232	
	17	0,34	237	
$\approx 0,50$	19	0,05	196	5 9 34
	6	0,11	201	
	20	0,22	210	
	22	0,40	244	
$\approx 0,90$	23	0,04	182	6 13 5
	24	0,19	188	
	25	0,24	201	
	27	0,48	206	

Ils confirment bien les précédents. Une discontinuité de dureté apparaît pour tous les niveaux de silicium entre 0,20 et 0,26% de carbone.

3,3 - RESULTATS SUR LINGOTINS

Nous avons pensé que l'on pourrait relier cette discontinuité de dureté de l'acier à :

- la répartition des carbures
- leur nature

Pour cela nous avons repris les essais avec des lots d'acier couvrant une gamme plus étendue de carbone : 0,08% à 0,63%, en utilisant des lingotins réalisés par la technique décrite ci-dessus.

Nous rappelons ci-dessous l'analyse chimique des aciers déposés en moule AFNOR.

lot n°	C%	Cr%	Ni%	Mn%	Si%
41	0,085	24,95	20,35	1,61	0,935
42	0,154	"	"	"	"
43	0,200	"	"	"	"
44	0,260	"	"	"	"
45	0,290	"	"	"	"
46	0,330	"	"	"	"
47	0,380	"	"	"	"
48	0,410	"	"	"	"
49	0,530	"	"	"	"
28	0,625	"	"	"	"

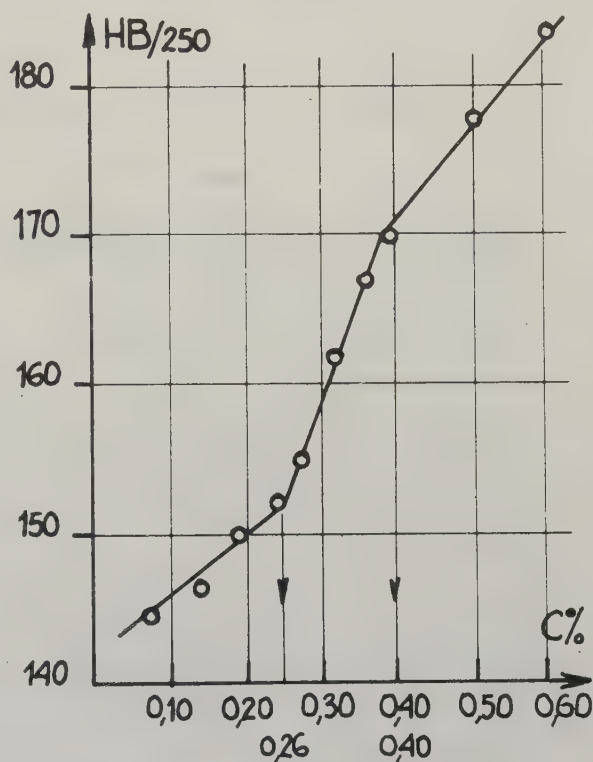
Des essais de dureté BRINELL sous charge de 2500 N ont été faits sur des sections transversales des lingotins. Des essais semblables BRINELL sous charge de 187,5 daN et ROCKWELL sous charge de 60 daN, indiquent des résultats comparables mais plus dispersés; vraisemblablement parce que le volume de métal intéressé par les pénétrateurs est moins grand que celui de l'essai sous charge de 2500 N.

Les résultats présentés à la figure n°4 présentent deux discontinuités de dureté pour :

- 0,26% de carbone lot 44 environ
- 0,40% de carbone lot 48 environ

Les examens métallographiques permettent de penser que la première discontinuité serait due à l'apparition avec une suffisante abondance de l'eutectique carbure-austenite. Quant à la seconde discontinuité nous pensons qu'elle correspond à un changement de nature de l'eutectique car la métallographie n'indique aucune différence de structure pour les lots 49 et 28.

Figure n°4



4 - MESURE DE RESISTANCE ELECTRIQUE

4,1 - BUT DE L'ESSAI

Tout comme pour l'essai de dureté, nous avons cherché à relier la résistance électrique de l'acier à son titre en soluté pensant que cette propriété physique dépend aussi :

- de la quantité de précipités
- de la nature des précipités

4,2 - PREPARATION DES EPROUVETTES

Les éprouvettes ont été extraites des lingotins par tournage au diamètre 3 mm d'aiguilles de longueur 40 mm.

Ces aiguilles ont été rectifiées à 2,50 mm de diamètre avec une précision de 0,01 mm puis contrôlées par radiographie X afin d'éliminer celles qui auraient pu présenter des solutions de continuité de compacité (inclusions, soufflures).

4,3 - METHODE DE MESURE

Nous avons utilisé la méthode d'opposition qui consiste à annuler l'effet de la grandeur à mesurer par un effet dû à une grandeur de même nature et connue. L'avantage de cette méthode est sa grande sensibilité qui convient très bien à la mesure des faibles résistances en utilisant un pont double de THOMSON AOIP type B2OR (figure n°5) dont la précision de réglage est de 0,05%.

On a :

X résistance à mesurer
R résistance étalon
a et b résistances réglables, constamment égales
Q et R résistances réglables constamment égales
G galvanomètre
s et s' résistances auxiliaires permettant de travailler avec un amortissement galvanométrique convenable.

Rh rhéostat potentiométrique de calibre adapté au courant de mesure
E source de tension continue, batterie 12 V
A ampèremètre témoin
K interrupteur
Kg clé du galvanomètre

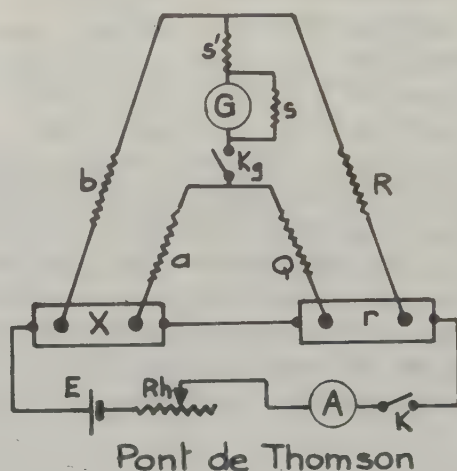


figure n°5

La résistance X de l'acier inoxydable 25-20 étudié est ainsi comparée à la résistance étalon, constante R , d'un cylindre identique en acier doux. Le courant I a été maintenu strictement constant à 1 ampère, au cours des expériences. Toutes les mesures ont été faites à 20°C par immersion du montage dans un volume important de liquide diélectrique (pétrole) afin d'éviter tout échauffement des résistances X et R en cours de mesure. Les prises de tension U_1 et U_2 ($U_1 = XI$, $U_2 = RI$) aux bornes des résistances X

et R étaient assurées par des contacts ponctuels distants de 25 mm et rappelés par des lames de ressort. Les contacts

ponctuels ont été réalisés par le contact de lames de "rasoir" sur les cylindres X et R. Lorsque le courant est nul dans la diagonale du galvanomètre on a :

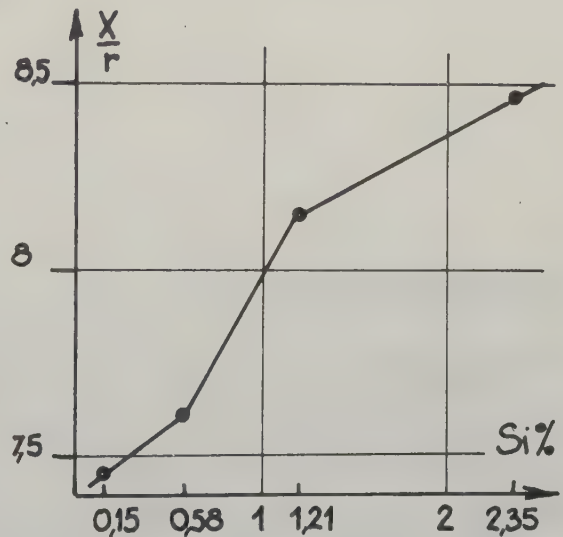
$$\frac{X}{R} = \frac{a}{Q} = \frac{b}{R}$$

Pour comparer X et R il suffit donc d'équilibrer le pont de manière à mettre le galvanomètre G à 0 et de lire le rapport, sans dimension $\frac{a}{Q} = \frac{b}{R}$ des résistances.

5 - RESULTATS DES ESSAIS SUR ACIER 25-20 A TENEUR EN SILICIUM VARIABLE

Les résultats mis en courbe à la figure n°6 indiquent un accroissement de résistance à partir de 0,58% de silicium qui traduit, pensons-nous, l'apparition de l'eutectique ségrégué aux joints des dendrites et basses des lingotins.

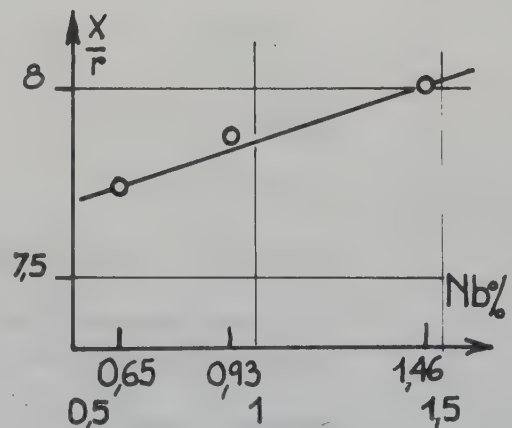
Figure n°6



6 - RESULTATS DES ESSAIS SUR ACIER A TENEUR VARIABLE EN NIOBIUM

Les résultats présentés à la figure n°7 indiquent une évolution linéaire de la résistance électrique avec la teneur en niobium de l'acier, ce qui correspond bien à une proportion linéairement croissante d'eutectique, sans changement de nature des constituants.

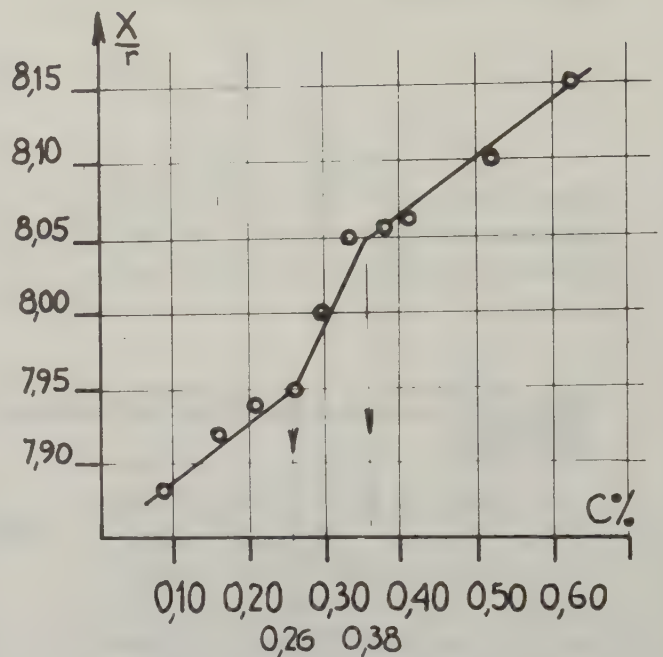
Figure n°7



7 - RESULTATS DES ESSAIS SUR ACIER A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

Les résultats obtenus mis en courbe à la figure n°8 confirment les résultats de dureté. On constate deux discontinuités approximativement pour 0,20 - 0,25% de carbone et 0,35 - 0,40% de carbone

Figure n°8



8 - CONCLUSIONS GENERALES

- les résultats des essais de dureté et de résistivité électrique ont même allure générale et traduisent bien l'augmentation croissante de la quantité des précipités eutectiques avec la teneur en soluté.
- les variations de dureté et de résistance électrique obtenues sur les lots à teneur en carbone variable présentent deux discontinuités.

Pour les expliquer nous avons formulé deux hypothèses :

- changement de nature des carbures de chrome précipités et passage de $M_{23}C_6$ à M_7C_3 (1ère discontinuité) puis de M_7C_3 à M_3C_2 (2ème discontinuité)
- apparition de l'eutectique ($M_{23}C_6 + \gamma$) pour la 1ère discontinuité et changement de nature de cet eutectique en ($M_7C_3 + \gamma$) pour la seconde discontinuité.

Les résultats d'analyse thermique différentielle obtenus au chapitre 4 montrent un net élargissement de la zone de fusion eutectique pour $C > 0,40\%$ ce qui serait en faveur de la seconde hypothèse.

C'est pourquoi, afin d'approfondir ces résultats,

nous avons cherché à déterminer les éléments ségrégés et la nature exacte des précipités constituant les eutectiques. Ces travaux font l'objet des chapitres 6-7-8 qui suivent.

o

o

o

CHAPITRE VI

DETERMINATION QUALITATIVE DES ELEMENTS SEGREGES

I - INTRODUCTION

L'examen micrographique des divers échantillons de soudure d'acier 25% Cr - 20% Ni nous a révélé l'existence d'eutectiques ségrégés dans les joints basaltiques et dendritiques de solidification.

L'examen en platine chauffante et l'analyse thermique nous ont permis de voir fondre ces eutectiques et de déterminer leur température de fusion.

Dès lors notre principal but a été de déterminer la nature exacte des phases ségrégées. Pour cela nous avons fait appel à deux techniques d'examen qualitatif :

- la microsonde de CASTAING
- la spectrofluorescence de rayons X

- La microsonde de CASTAING est l'outil de choix pour évaluer "in situ" les ségrégations aussi y avons-nous fait appel. Il faut cependant signaler qu'il ne permet pas un dosage quantitatif des éléments sur des précipités trop petits et... c'était notre cas.

- Pour compléter les résultats obtenus au microanalyseur de CASTAING nous avons procédé à une extraction chimique des précipités par dissolution des aciers dans des solutions acides, puis à une analyse qualitative de ces précipités par spectrofluorescence de rayons X

2 - ANALYSE DES PRECIPITES A LA SONDE DE CASTAING

2,1 - PRINCIPE DE LA SONDE

Dès 1949 A. GUINIER (44) et R. CASTAING proposèrent une méthode physique d'analyse élémentaire non destructive de la surface d'un échantillon massif.

Si un faisceau d'électrons est finement focalisé sur l'échantillon, sur une surface d'impact de l'ordre de $1\mu\text{m}^2$; la matière émet un rayonnement X contenant toutes les raies caractéristiques des éléments dont les seuils d'excitation sont inférieurs à la tension accélératrice des électrons.

Un spectromètre sélectionne les raies K et L du spectre X émis représentatives des éléments.

En 1951 R. CASTAING (45) a développé une théorie de l'émission de rayonnement X caractéristique dans les conditions particulières d'une sonde électronique. Il a démontré qu'en première approximation le rapport de l'intensité émise par un élément A d'un échantillon à l'intensité émise par ce même élément A pur à l'état massif est égal à la concentration de A dans l'échantillon.

$$C_A = \frac{I^A}{I(A)} \quad \begin{array}{l} \text{échantillon complexe A,B,C} \\ \text{témoin pur A} \end{array}$$

Une sonde électronique peut montrer la répartition superficielle des éléments présents sur la plaque analysée selon la technique des images électroniques due à DUNCUMB et COSSLETT (46).

Parmi les électrons ré-émis par l'échantillon on distingue les électrons secondaires arrachés des atomes ionisés de la cible et les électrons rétrodiffusés qui proviennent de collisions en profondeur des électrons émis avec les atomes de la cible. Le rendement des électrons rétrodiffusés varie donc avec le numéro atomique Z de la cible.

On utilise les différences de propriétés de ces deux émissions à la formation d'images dites "électroniques". Le contraste peut être modifié à volonté en agissant sur l'importance relative des électrons secondaires ou rétrodiffusés. On peut ainsi obtenir des images sensibles à la composition chimique superficielle ou au relief.

2,2 - ECHANTILLONS EXAMINES

Les examens ont porté sur sept échantillons d'acier 25-20 déposé par soudure à :

- Teneur en silicium élevée

échantillon du lot n° 7	Si % = 0,58
- - 9	Si % = 1,21
- - 10	Si % = 2,35

- Teneur en carbone élevée

échantillon du lot n°20	C % = 0,22
- - 17	C % = 0,34
- - 22	C % = 0,40

- Teneur en niobium élevée

échantillon du lot n°30	Nb % = 0,93
-------------------------	-------------

Les échantillons ont été extraits mécaniquement de cordons de soudure provenant de plaques d'essai de fissuration. L'examen avait lieu ainsi sur une structure de solidification n'ayant subi aucun traitement thermique.

Après polissage au diamant les échantillons ont été légèrement attaqués électrolytiquement à l'acide oxalique à 10 g/l (6 V - 3 à 5 s) en raison de sa bonne réactivité et de son action non gênante pour l'analyse à la sonde électronique (ni relief, ni dépôt absorbant).

Remarquant, d'une part, que l'impact de la sonde et la zone de contamination voisine ayant au total un diamètre de l'ordre de grandeur des agrégats eutectiques (environ $7\mu\text{m}$ de diamètre); d'autre part, que la région analysée n'est pas une phase unique mais un agrégat diphasé, nous ne pouvions exécuter d'analyse quantitative précise. En conséquence, dans la plupart des cas nous nous sommes limités à un examen qualitatif.

2,3 - SPECTRES ENREGISTRES - QUALITATIFS

On effectue l'analyse qualitative :

- soit en enregistrant le spectre X émis par un point ou suivant une ligne de l'objet,
- soit en effectuant une série de balayages pour chacun des éléments principaux présents sur une aire allant de 50 à $500\mu\text{m}$ de côté.

L'information sur la répartition des éléments dans l'échantillon est alors directement fournie et comparée aux micrographies.

A) RESULTATS SUR PRECIPITES EUTECTIQUES

2,31- RESULTATS OBTENUS SUR LES ACIERS AU SILICIUM

Nous ne reviendrons pas en détail sur ces résultats déjà présentés (3) et confirmerons seulement par la figure n°1 la forte ségrégation du silicium dans les précipités interdendritiques.

Les caractéristiques de la sonde étaient :

$I = 0,1\mu\text{A}$ ou 100 nanos

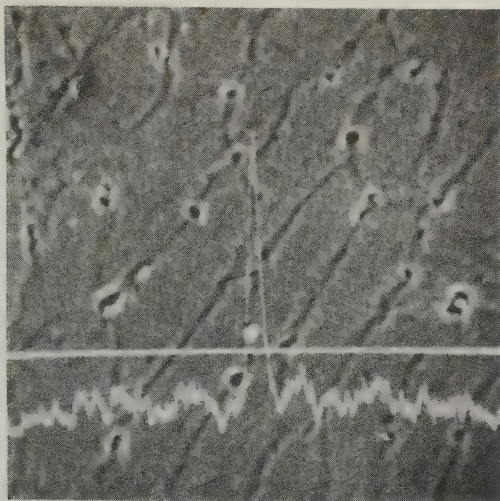
$U = 20\text{ kV}$

régime régulé

Cristal analyseur MICA

Raies Si $K\alpha_1$ et Si $K\alpha_2$

En image négative apparaissent en noir les phases de numéro atomique moyen Z moins élevé que la matrice.



Acier lot n° 10 Si = 2,35%
g = 1200

Figure n°1

2,32 - RESULTATS OBTENUS SUR LES ACIERS AU NIOBIUM

Sur un échantillon de soudure fissurée provenant du lot 30 contenant 0,93% de niobium et 0,10% de carbone en moyenne nous avons repéré un îlot dendritique à faciès eutectique et effectué deux balayages à travers l'îlot, l'un sur le carbone, l'autre sur le niobium afin de constater s'il y a ségrégation importante de ces éléments.

Conditions de balayage sur le carbone

$I = 0,1 \mu A$

$U = 10 kV$

régime régulé

monochromateur OD.Pb

fenêtre en nitrocellulose

rayonnement en $CK\alpha_1$

dispositif anticontamination

échelle totale 100 c/s

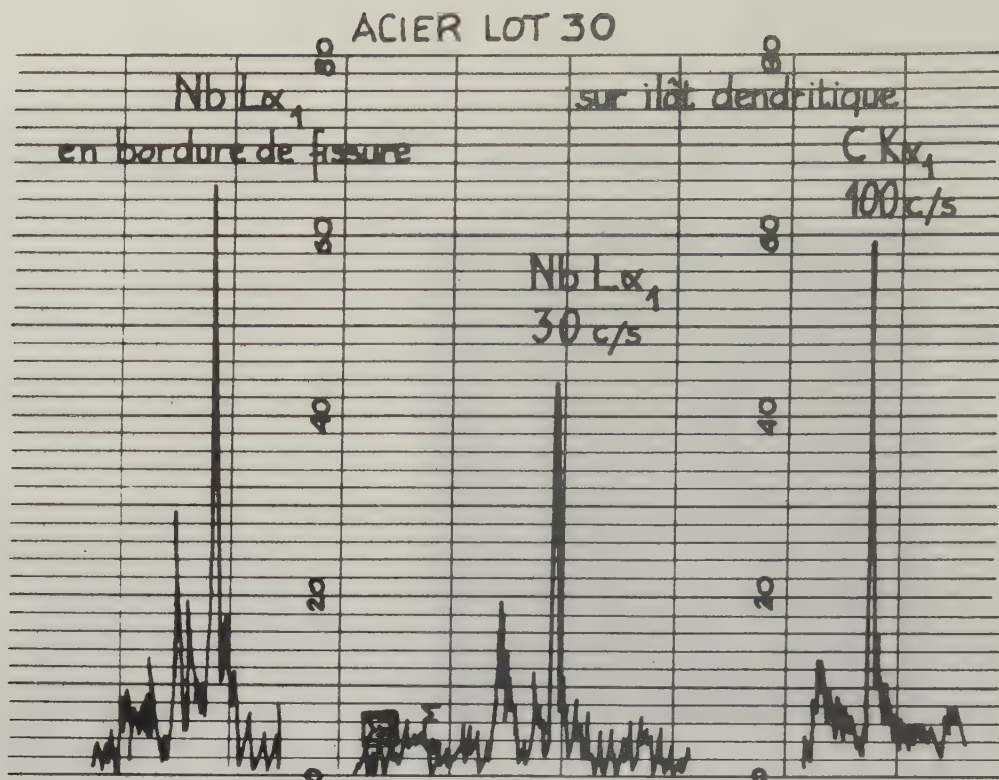


Figure n°2

Conditions de balayage sur le niobium

I = 20 nanos
 U = 20 kV
 régime régulé
 monochromateur gypse
 fenêtre en mylar
 rayonnement Nb $L\alpha_1$
 échelle totale 30c/s

Les enregistrements effectués (figure n°2) indiquent bien un pic du carbone et un pic du niobium au droit de l'agré-gat microeutectique'ségré-gé. Il y a tout lieu de penser qu'il s'agit de l'eutectique (γ + NbC).

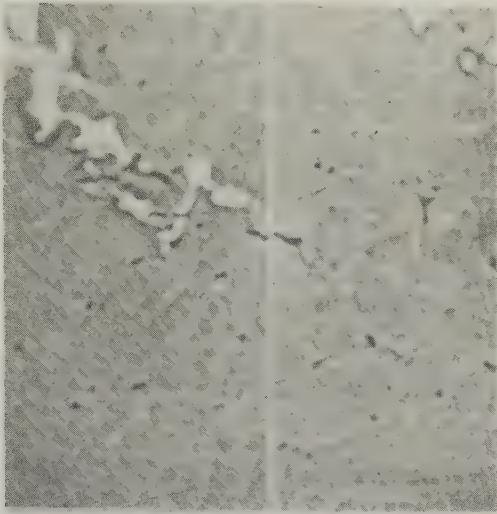
Un balayage au voisinage d'une microfissure en bordure de laquelle des traces d'eutectiques sont visibles indique bien aussi une forte teneur en niobium. Ce serait donc bien l'eutectique (γ + NbC) qui serait responsable de la fissura-tion des soudures en cours de solidification.

2,33 - RESULTATS OBTENUS SUR LES ACIERS AU CARBONE

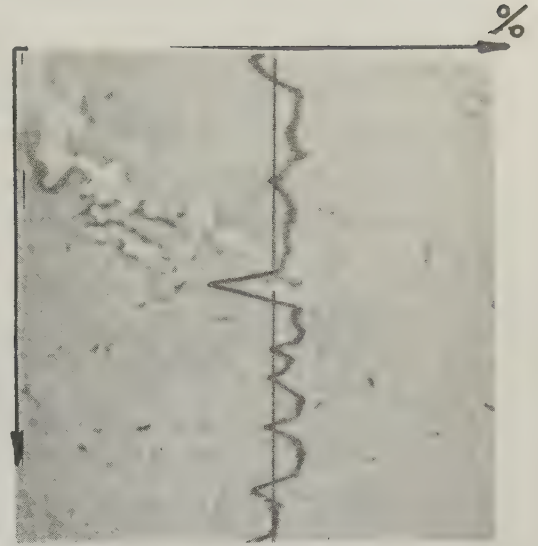
2,331 - Essai sur échantillon d'acier du lot 17 C = 0,34 %

Cet essai a été effectué à l'aide d'une sonde JEOL japonaise type JXA-3 A qui ne permettait pas de doser les éléments de numéro atomique $Z < 12$. Dans ces conditions il n'a pas été possible d'effectuer un balayage sur le carbone.

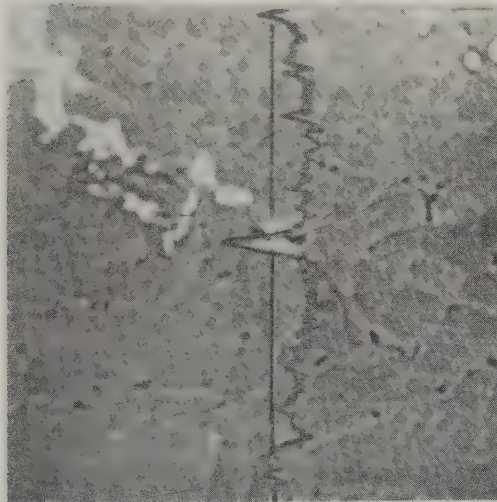
ECHANTILLONS 25-20 A 0,34% C



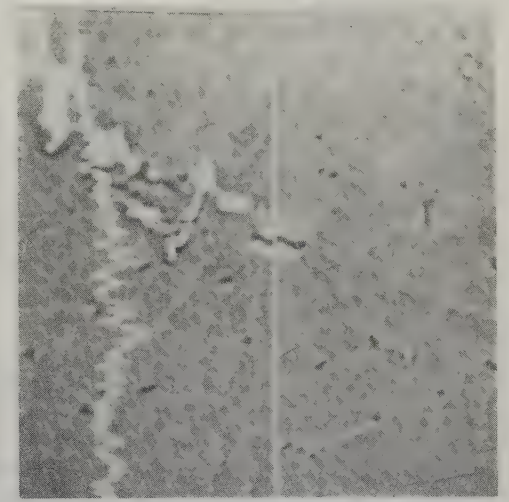
Micrographie électronique
X 1200



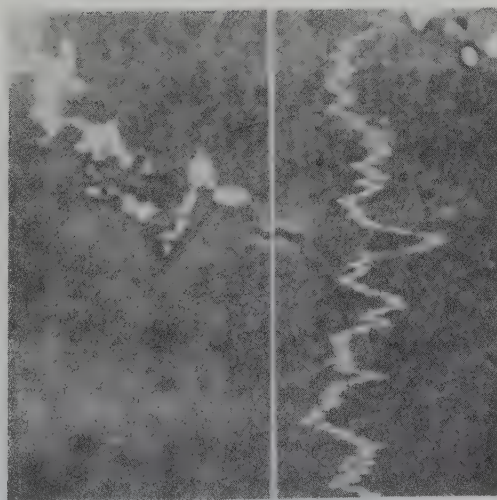
Profil des teneurs en Fe



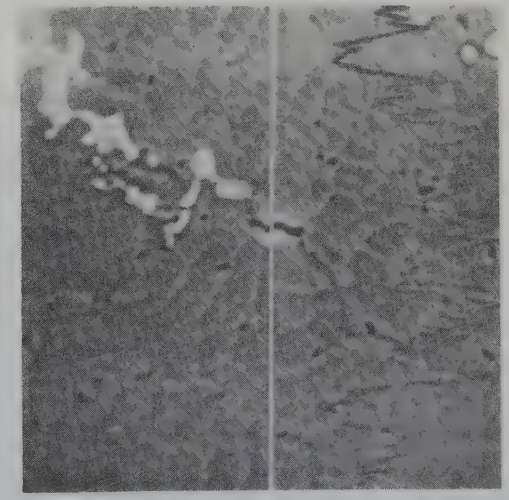
Profil des teneurs en Ni



Profil des teneurs en Si



Profil des teneurs en Cr



Profil des teneurs en Mn

Nous considèrerons cet essai comme préliminaire.

La figure n°3 représente :

- l'image électronique positive de la zone examinée située à fond de fissure,
- les spectres d'analyse linéaire du fer, chrome, nickel, silicium, manganèse.

Au passage sur l'agrégat on constate :

- une diminution simultanée des teneurs en fer et nickel,
- une augmentation simultanée des teneurs en chrome et manganèse
- la teneur en silicium demeure constante.

Il est vraisemblable que la zone analysée est un eutectique $\gamma + (\text{Cr, Mn})_{23} \text{C}_6$ ou $\gamma + (\text{Cr, Mn})_7 \text{C}_3$. Une étude ultérieure plus approfondie permettra de déterminer le carbure qui se forme suivant le titre en carbone de l'alliage.

2,332 - Essai sur échantillon d'acier du lot
22 C = 0,40 %

La figure n° 4 représente les principaux spectres enregistrés au passage linéaire de la sonde sur deux joints dendritiques présentant un eutectique ségrégué.

Conditions de balayage sur le carbone :

I = 0,1 μ A
U = 20 kV
régime régulé
cristal analyseur : OD Pb
raie utilisée $\text{CK}\alpha_1$
fenêtre en nitrocellulose
dispositif de décontamination

Conditions de balayage sur Ni, Cr, Mn, Fe

I = 0,1 μ A
U = 20 kV
régime régulé
cristal analyseur : quartz 10 $\bar{1}1$
raie utilisée $\text{K}\alpha_1$
fenêtre en mylar

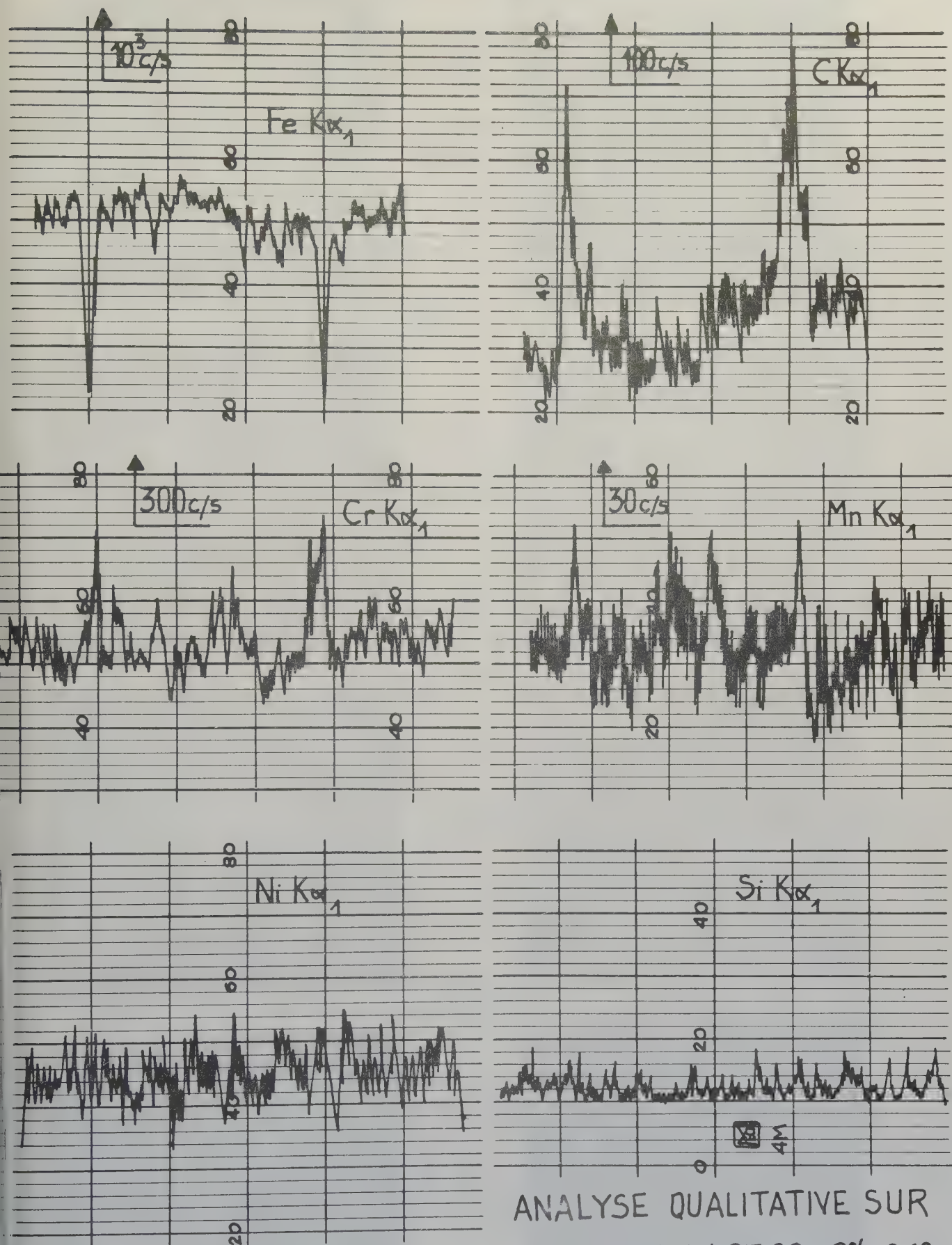


Fig n° 4

Conditions de balayage sur le Si

Mêmes conditions mais cristal analyseur en Mica

Au passage sur les agrégats on constate comme dans le cas précédent :

- un fort accroissement de la teneur en carbone
- un accroissement simultané des teneurs en chrome et manganèse
- une baisse brutale du titre en fer
- les teneurs en silicium et nickel n'ont pas donné de variations importantes au passage de la sonde sur les agrégats eutectiques.

2,34 - CONCLUSIONS

Les résultats de la microsonde CAMECA avec dispositif pour l'analyse des éléments légers sont ainsi venus compléter et confirmer les résultats obtenus avec une sonde de modèle plus ancien.

L'eutectique analysé comporte très certainement des carbures de chrome du type $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 . Nous essayerons par analyse quantitative et, si nécessaire, par des méthodes d'extraction de préciser la nature exacte de ces carbures.

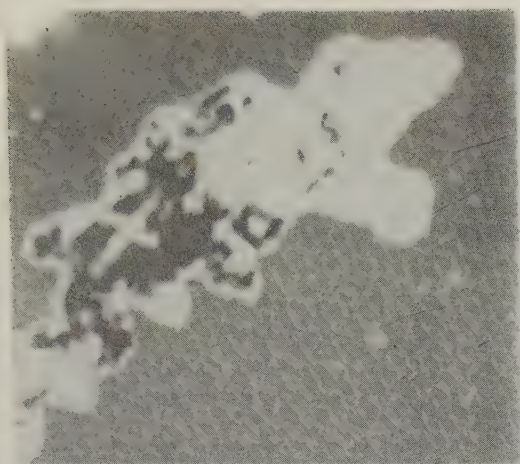
B) RESULTATS SUR QUELQUES INCLUSIONS2,35 - ANALYSE QUALITATIVE DE QUELQUES INCLUSIONS

L'examen micrographique des lots d'aciers à faible teneur en silicium ou en carbone a révélé de nombreuses inclusions dues :

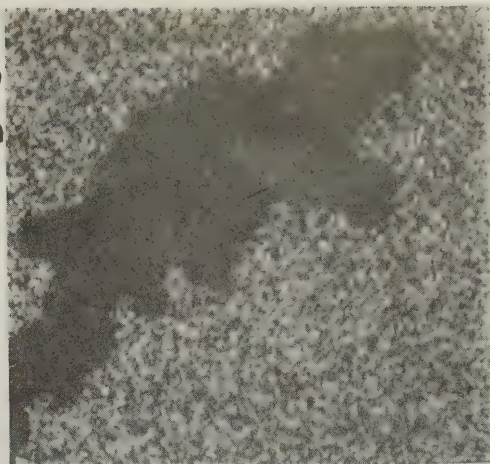
- soit à une mauvaise fusion des électrodes par insuffisance de silicium, ce qui conduit à un laitier visqueux. Des éclats d'enrobage des électrodes peuvent alors rester prisonniers du métal en cours de solidification.
- soit à une mauvaise désoxydation du bain d'acier en cours d'élaboration par insuffisance de carbone pour l'oxygène dissout.

En effet, au-delà de 2000°C (température de l'arc et du bain de soudure) tous les oxydes sont réduits par le carbone. Des additions de carbone dans le bain facilitent donc sa désoxydation.

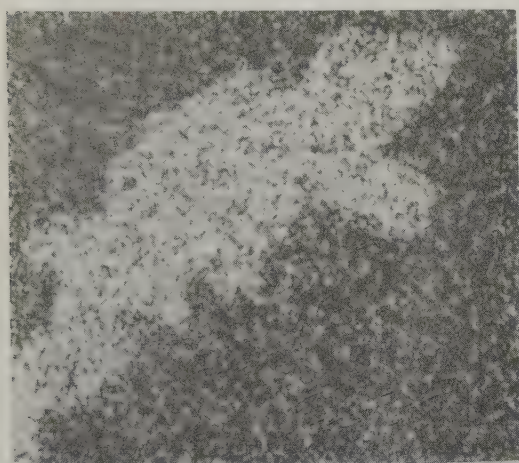
On trouvera ci-dessous deux exemples :



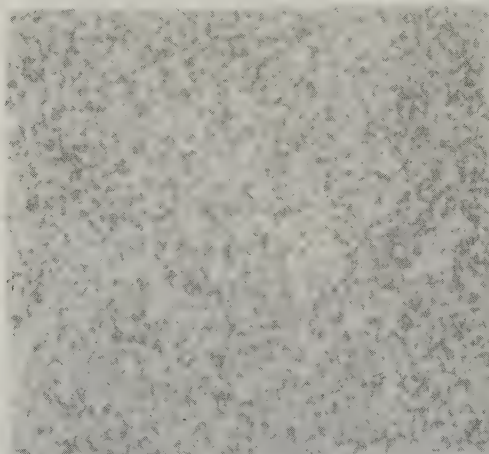
$g=2000$
inclusion
image
electron.



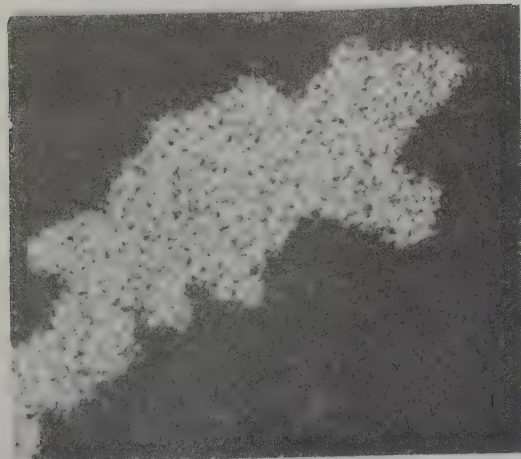
$\text{Cr K}\alpha_1$



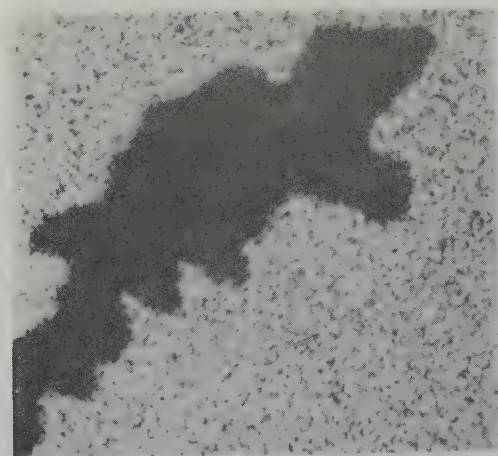
$\text{O K}\alpha_1$



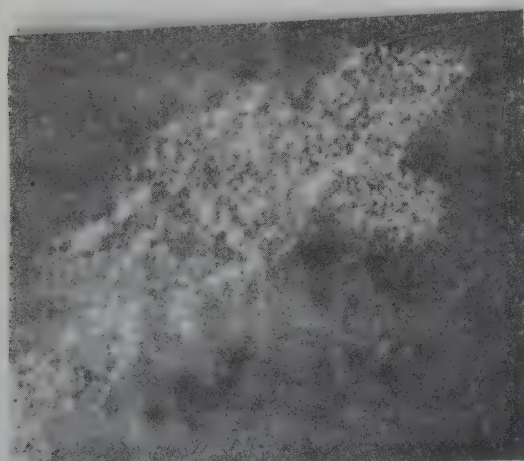
$\text{Mn K}\alpha_1$



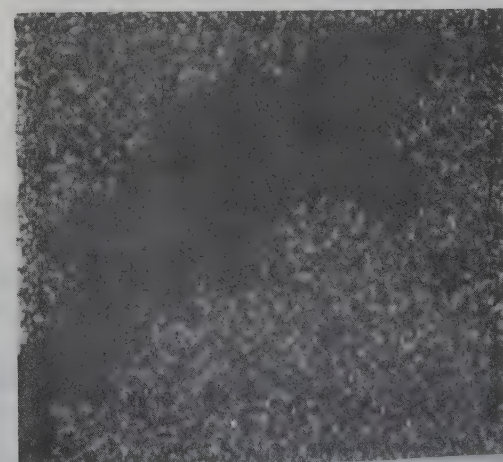
$\text{Ca K}\alpha_1$



$\text{Fe K}\alpha_1$



$\text{Ti K}\alpha_1$



$\text{Ni K}\alpha_1$

Fig. n° 5

2,351 - Inclusion de type laitier dans un échantillon d'acier du lot 42.

La figure n°5 représente une énorme inclusion en image électronique et une suite d'images électroniques obtenues par balayage et montrant la répartition superficielle des éléments présents sur la plage analysée.

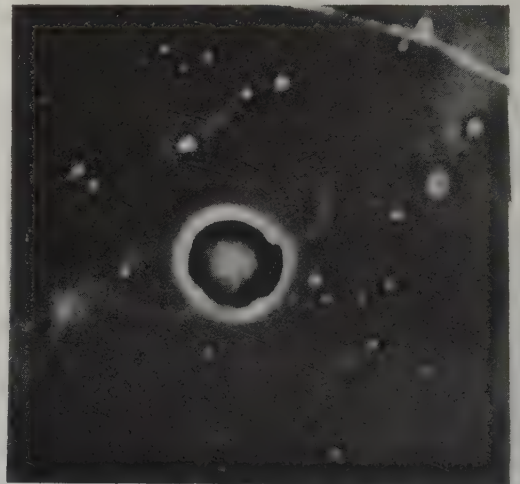
Les images $K\alpha_1$ de la figure n°5 indiquent nettement la présence dans toute l'inclusion de titane, calcium, oxygène, manganèse. Il s'agit donc très probablement d'une inclusion complexe de $\text{CaO-TiO}_2\text{-MnO}$. Ceci n'a rien d'étonnant lorsqu'

on sait que l'enrobage basique des électrodes de soudure comprend de la chaux et du rutile, du ferromanganèse. Il s'agit donc d'une inclusion de laitier.

2,352 - Inclusion du type silicate complexe dans un échantillon d'acier du lot 42:

Les éprouvettes d'acier à très faible teneur en carbone, obtenues par fusion d'électrodes dans un moule cylindrique en cuivre, présentaient de très nombreuses inclusions sphériques noires disséminées dans la matrice.

Nous avons choisi une inclusion particulièrement importante et présentée sur la micrographie de la figure n°6, pour déterminer sa nature à la sonde électronique.



g.2000 image positive

Figure n°6

La figure n°7 montre la suite des images obtenues par balayage électronique indiquant qualitativement la répartition superficielle des principaux éléments.

L'inclusion contient :

- un centre particulièrement riche en oxygène et silicium
- une répartition régulière de titane, manganèse.

On constate aussi une ségrégation du carbone dans les joints dendritiques, mais aucune trace dans l'inclusion.

Il s'agit donc vraisemblablement d'inclusions de silicates complexes $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{MnO}$. Une analyse quantitative complémentaire en sera fournie au paragraphe 2,42.

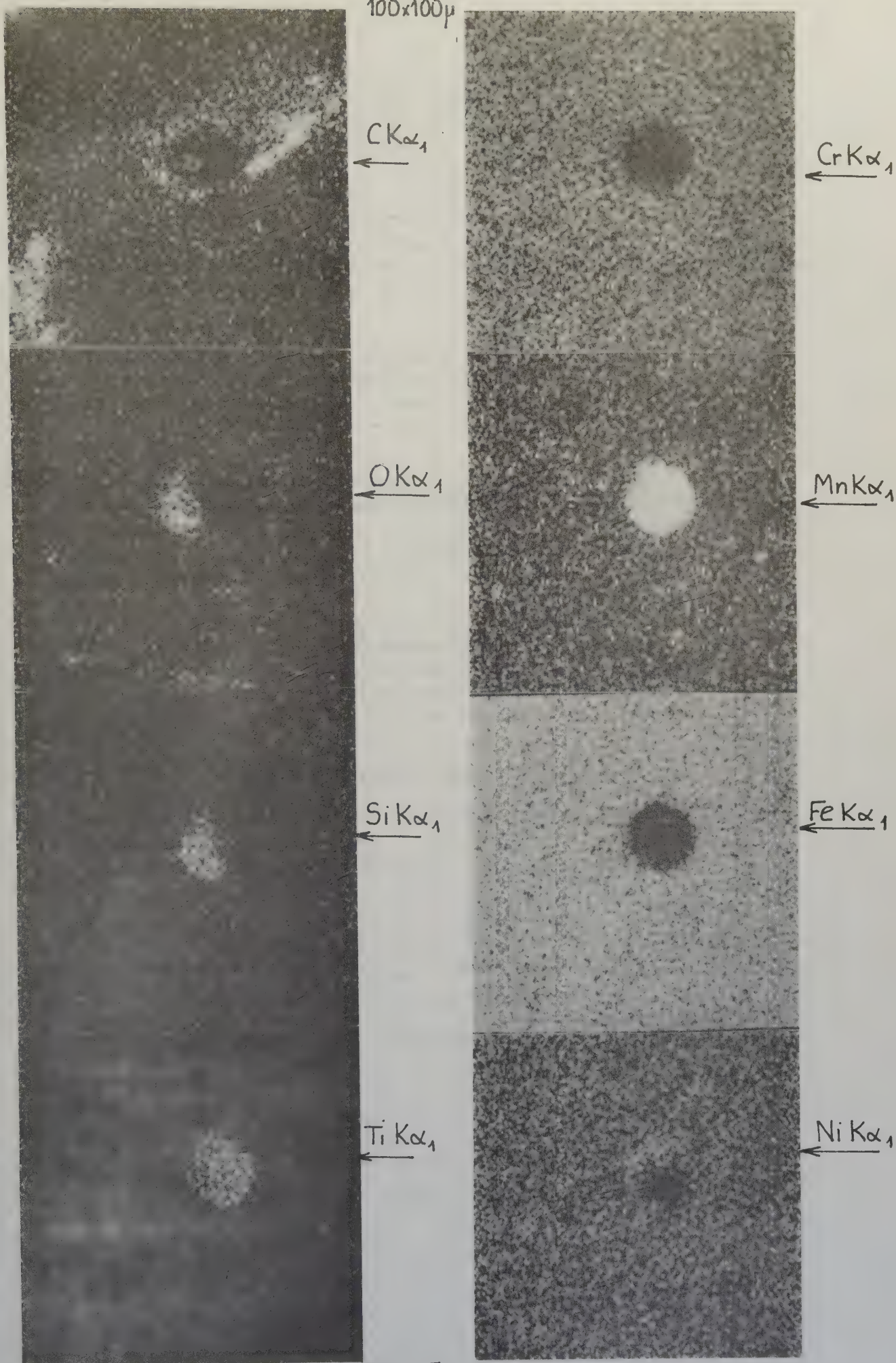
100x100 μ 

Fig. n° 7

2,4 - ANALYSE QUANTITATIVE

Une analyse quantitative précise des éléments constitutifs des précipités lamellaires des eutectiques ségrégés aurait été souhaitable. Pour cela, il aurait fallu pouvoir exécuter des pointés juste au droit d'une lamelle. L'examen micrographique a rapidement montré que le pouvoir de résolution de la sonde de l'ordre de 1μ ne permet pas d'intéresser une seule lamelle. Le diamètre de la région analysée, y compris l'aire de contamination est de l'ordre de 7μ ; il intéresse en général la totalité du microagrégat eutectique responsable de la fissuration des soudures.

Dans ces conditions nous avons limité l'analyse quantitative à quelques cas, à titre d'exemple; des corrections importantes devant être apportées pour tenir compte de l'alternance des lamelles précipité-matrice.

2,41 - DOSAGE QUANTITATIF DU CARBONE DANS UN MICRO-AGREGAT EUTECTIQUE LAMELLAIRE ACIER DU LOT 22 C%= 0,40

- Conditions d'analyse

I = 0,1 μ A

U = 10 kV

régime régulé

fenêtre en nitrocellulose

surface d'impact de la sonde $1\mu^2$

cristal monochromateur OD Pb

raie utilisée $CK\alpha_1$

- Résultats obtenus par intégration sur 50 s

- Pic sur : Précipité ou agrégat		Matrice	Témoin en diamant
	52,5 c/s	25 c/s	431 c/s
	51 c/s	24 c/s	428 c/s
	58 c/s	25 c/s	433 c/s
	54 c/s	25 c/s	
Moyenne :	54 c/s	25 c/s	431 c/s
- Fond continu de fluorescence sur :			
	4 c/s	3 c/s	19 c/s
- Pic fond continu :			
	50 c/s	22 c/s	412 c/s

- calcul des concentrations en masse :

En utilisant la loi de première approximation définie au paragraphe 2,1 et selon laquelle le rapport de l'intensité (en c/s) émise par un élément A d'un échantillon à l'intensité émise (en c/s) par ce même élément A à l'état massif dans un témoin pur est égal à la concentration C_A de A dans l'échantillon on peut aisément trouver les concentrations massiques en carbone dans la matrice et dans l'agrégat eutectique.

$$\text{Titre en carbone de la matrice } C = \frac{22 \times 100}{412} = 5,35\%$$

au voisinage de l'agrégat

$$\text{Titre en carbone de l'eutectique } C = \frac{50 \times 100}{412} = 12,15\%$$

- Détermination de la nature du carbure eutectique :

On admettra que les lamelles d'austénite de l'eutectique ont une teneur en carbone très voisine de celle trouvée pour la matrice au voisinage de l'agrégat soit 5,35%.

Il reste donc pour les lamelles de carbure :
 $C \% = 12,15 - 5,35 = 6,80$

Le titre en carbone du carbure $Cr_{23}C_6$ est :

$$C \% = \frac{6 \times 12}{23 \times 52 + 6 \times 12} = \frac{72}{1196 + 72} = \frac{72}{1268} = 5,7\%$$

Celui du carbure Cr_7C_3 est :

$$C \% = \frac{3 \times 12}{7 \times 52 + 3 \times 12} = \frac{36}{364 + 36} = \frac{36}{400} = 9 \%$$

Il est donc très probable que le carbure constituant l'eutectique est du $Cr_{23}C_6$ ou plutôt du $(Cr,Mn)_{23}C_6$, les éléments légers étant toujours dosés par excès.

Un calcul plus exact devrait tenir compte de :

- la correction du numéro atomique qui ne doit pas être négligeable car :

$$Z \text{ carbone} = 6$$

$$Z \text{ moyen échantillon} = 56$$

- la correction d'absorption.

Zone analysée	Rc c/s	Moy.	Fond	Moy.	Rc - Fond	A%	Rare
Matrice	74 69 72	72	5 5 5	5	67	1,37	Mn K α_1
Inclusion	1346 1354 1330	1343	5 5 5	5	1338	27,4	
Témoin	4920 4870 4904	4898	8 6 8	7	4891	100	
Matrice	3 4 3	3,3	3 3 3	3	0	0	Ti K α_1
Témoin	2105 2174 2190	2156	2 2 2,5	2	2154	100	
Inclusion	47 49,5 45	47	2 2,5 2	2	45	2,1	
Matrice	15 16 18	16,3	8 7,5 8	8	8	1,07	Si K α_1
Inclusion	136 128 134	132	10 11 10	10	122	16,3	
Témoin	726 738 742	735	8 8 8	8	747	100	
Matrice	3114 3004 3136	3084	15,5 15 14,5	15	3069	29,2	Cr K α_1
Inclusion	388 430 412	410	8 8 8	8	402	3,9	
Témoin	10494 10504 10496	10498	20 18,5 20	19	10479	100	

Tableau 1

2,42 - DOSAGE QUANTITATIF DE L'INCLUSION EXAMINEE
AU PARAGRAPHE 2,352 ET DE LA MATRICE VOISINE

Les résultats sont groupés dans le tableau 1.

Ce dosage confirme la nature de cette inclusion complexe $\text{MnO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ complétée probablement de FeO .

2,43 - DOSAGE QUANTITATIF D'UNE INCLUSION POLYEDRIQUE
DECELEE DANS L'ECHANTILLON D'ACIER DU LOT 22

Un scanning rapide des raies $K\alpha_1$ des divers éléments a indiqué la présence de Fe, Ni, Cr, Si.

Le résultat des comptages est fourni au tableau 2 ci-dessous

Elem.	Fond c/s	Inclusion c/s	Inclusion - Fond c/s	Temain	Temain - Fond
Ni	3	81	78	821	818
Fe	2	248	246	843	841
Cr	2	121	119	636	634
Si	1	317	316	1992	1991

Tableau 2

Ce qui, calculs faits, représente :

Ni = 9,5%
Si = 15,9%
Fe = 29,3%
Cr = 18,8%

Total= 73,5%

Le complément est de l'oxygène.

En effet, en adoptant pour l'inclusion la formule spinelle $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}$ ou $\text{NiO-FeO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - on obtient approximativement le complément à 100% en oxygène.

2,5 - CONCLUSION -

La microsonde électronique de CASTAING a permis de vérifier la forte ségrégation du soluté (carbone, silicium ou niobium), dans les joints interdendritiques et interbasal-tiques avec formation d'eutectiques riches en carbone, silicium ou niobium.

Des essais d'analyse quantitative semblent prouver l'existence d'un eutectique $\gamma + M_{23}C_6$ dans l'acier du lot n° 22 contenant 0,40% de carbone. Mais la véritable nature des précipités constituant l'eutectique se formant dans les soudures en voie de solidification devra être confirmée par des méthodes d'extraction et de la diffraction X ou d'électrons.

La microsonde a permis au passage d'analyser quelques inclusions de laitier et de silicates complexes.

3 - ANALYSE QUALITATIVE PAR SPECTROFLUORESCENCE X

3,1 - LOTS D'ACIERS ETUDIES

Les essais de spectrofluorescence X sont venus compléter les résultats obtenus à la microsonde de CASTAING.

Les lots suivants ont fait l'objet d'essais :

- Aciers au Silicium Lots 9 et 10 contenant 1,21 et 2,35% Si
- Aciers à $\frac{Si}{c} = Cte$ 2,5 Lots 34-37-38-39 à $\frac{Si}{c}$ allant de 2,08 à 2,39
- Acier au niobium Lot 31 contenant 1,46% de Nb

3,2 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

3,21 - Extraction des précipités. Préparation de la poudre

a) Lingot d'acier

Par la technique expliquée au chapitre III à propos de la préparation d'éprouvettes de traction lente à chaud, on obtient des lingotins d'acier de structure uniaxe, en une seule passe de soudure, suivie d'aucun traitement thermique.

Ces lingotins obtenus par fusion d'électrodes dans un moule en cuivre sont correctement nettoyés pour éliminer les traces de laitier résiduel. La mise à nu de l'acier peut se faire par meulage et décapage préalable dans un bain acide.

b) Modes d'attaque

1ère solution

On attaque à froid, pendant 5 à 10 minutes la surface du lingot d'acier dans le mélange d'acides de composition suivante, recommandé par RK PITLER et GS ANSELL

15 ml HCl
10 ml acide acétique
10 ml HNO_3

Les précipités se déposent au fond du récipient. Des additions répétées d'alcool permettent de diluer et d'éliminer la solution acide. Après décantations successives puis évaporation de l'alcool résiduel les précipités sont récupérés.

2ème solution

La technique est la même que la précédente mais la solution ne contient plus d'acide acétique. Il s'agit donc d'une eau régale.

3ème solution

Pensant que l'acide chlorhydrique n'attaque ni les carbures ni les siliciures, nous avons aussi exécuté une attaque de copeaux provenant des lingots d'acier à l'acide chlorhydrique HCl RP bouillant. Attaque suivie de filtration, lavages successifs à l'alcool, à l'eau bidistillée, et étuvage du résidu obtenu.

Les précipités obtenus sous forme de poudre sont ensuite :

- soit fixés sur un ruban adhésif double face s'adaptant sur un support plastique
- soit collés sur un carton

3,22 - Conditions expérimentales

Les essais ont été effectués soit sur un spectromètre de fluorescence X SIEMENS KRISTALLOFLEX IV, soit sur un spectromètre de fluorescence PHILIPS PW 1060/00.

Les essais ont permis l'analyse qualitative des éléments lourds, et celle des éléments légers.

- a) les conditions de fonctionnement pour les essais effectués avec le spectromètre PHI-LIPS sont les suivantes :

Pour l'analyse des éléments lourds

Cristal analyseur Li F $d = 210$ pm
 Compteur à scintillations pour éléments lourds
 Tension 900 V
 Seuil 10 V
 Anticathode en tungstène
 Tension du générateur 40 kV
 Intensité du générateur 20 mA
 Constante de temps 2 s
 RM = 16×10 ou 4×10 sensibilité

Pour l'analyse des éléments légers

Cristal analyseur PE
 compteur à flux gazeux
 Anticathode W
 HT générateur 40 kV
 I générateur 20 mA
 sensibilité RM = 4×10

- b) les conditions de fonctionnement pour les essais effectués avec le spectromètre SIEMENS sont les suivantes :

Pour l'analyse des éléments lourds

Cristal analyseur Li F $d = 210$ pm
 Compteur à scintillations
 Tension 610 V
 Seuil 10 V
 Canal 0
 Position intégration
 Anticathode en Or ou chrome
 Facteur d'atténuation 5
 Fente du collimateur 0,15 mm
 Tension du générateur 50 kV
 Intensité du générateur 50 mA

Pour l'analyse des éléments légers

Mêmes conditions mais :

Cristal analyseur : gypse $d = 759,9$ pm
 Compteur à flux gazeux
 Tension 1865 V

3,3 - RESULTATS OBTENUS

3,31 - ANALYSE DES PRECIPITES EXTRAITS DES ACIERS 25-20 A TENEUR ELEVEE EN SILICIUM

Sept essais ont été effectués, dont 2 sur l'acier du lot 9 et 5 sur l'acier du lot 10, en faisant varier le mode d'attaque, la nature de l'anticathode.

Les résultats obtenus sont groupés au tableau n°3 ci-après.

Les figures n° 8-9 et 10 présentent les spectres enregistrés au cours de l'essai n°1 sur une poudre provenant du résidu d'attaque de l'acier lot 9 à 1,21 % de Si. Ces figures sont données à titre d'exemple, les autres spectres obtenus avaient même allure. La figure 9 représente un balayage effectué sur les éléments lourds avec une sensibilité 4 fois supérieure à celle utilisée pour la figure n°8.

3,32 - ANALYSE DES PRECIPITES EXTRAITS DES ACIERS 25-20 A TENEUR EN CARBONE VA- RIABLE MAIS A RAPPORT $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = \text{Cte}$

Au chapitre II traitant des essais de fissuration nous avons trouvé que les dépôts de soudure correspondant à un rapport des teneurs en poids $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,5 \text{ à } 3 = \text{Cte}$ sont moins sensibles au phénomène de fissuration. Nous avons cru un moment à la formation possible du carbure de silicium SiC au lieu des eutectiques nuisibles de carbures de chrome ou de siliciures de nickel.

Afin d'approfondir ce point, nous avons étudié une série de lots d'aciers dont le rapport des teneurs $\frac{\text{Si}}{\text{C}} \approx 2,5$ pour rechercher dans les précipités extraits le carbure SiC.

Les poudres analysées proviennent des lots d'aciers n°34-37-38-39 par attaque de copeaux à l'acide chlorhydrique bouillant suivie de lévigation à l'eau distillée.

Les résultats obtenus sont groupés au tableau n°4 ci-après.

Les figures 11-12-13 présentent les spectres enregistrés au cours des essais n°2 et 6; les courbes 12 et 13 étant toutes deux relatives à l'essai n°6.

ANALYSE QUALITATIVE PAR SPECTROFLUORESCENCE X

Essai n°	lot	Mode de préparation	Appareil	anode	Raies obtenues									
1	9	lingot massif. attaque à l'eau régale.	PHILIPS	W	Mo f	W ti	Ni ti	Cu tf	Fe f	Cr f	Ti tf	Si i		
2	9	copeaux attaque à l'HCl RP bouillant	SIEMENS	Au	Mo f	Au i	Pb f	W f	Cu f	Zn f	Ni ti	Fe i	Mn tf	Cr tf
3	10	copeaux attaque à l'HCl RP bouillant	PHILIPS	W	Mo f	W ti	Ni ti	Cu f	Fe i	Cr f	Ti tf	Si i		
4	10	lingot massif attaque à l'eau régale	PHILIPS	W	W ti	Ni ti	Cu f	Fe ti	Cr f	Ti f	Si i			
5	10	copeaux attaque à l'HCl RP bouillant	SIEMENS	Au	Mo f	Au i	Pb tf	W tf	Cu f	Zn f	Ni ti	Fe i	Mn tf	Cr tf
6	10	lingot massif attaque à l'eau régale	SIEMENS	Cr	Ni i	Fe ti	K i	Cr i	Cl i	Ti i	S i	Cu i	Ca i	Si ti
7	10	lingot massif attaque à l'eau régale	SIEMENS	Cr		Fe tf								Si ti

Légende: ti très intense
i intense
f faible
tf très faible

TABLEAU N°13

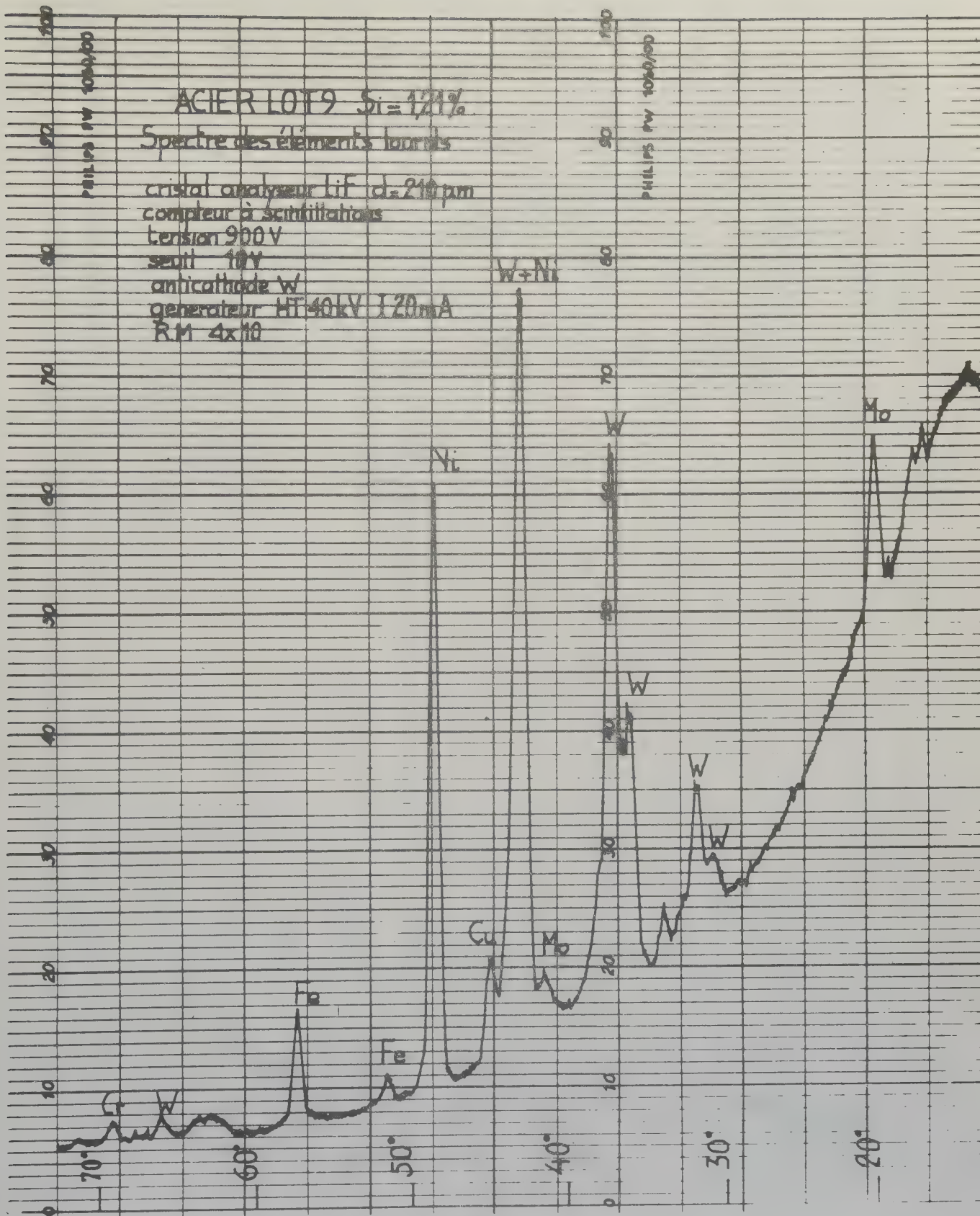


Fig n° 8

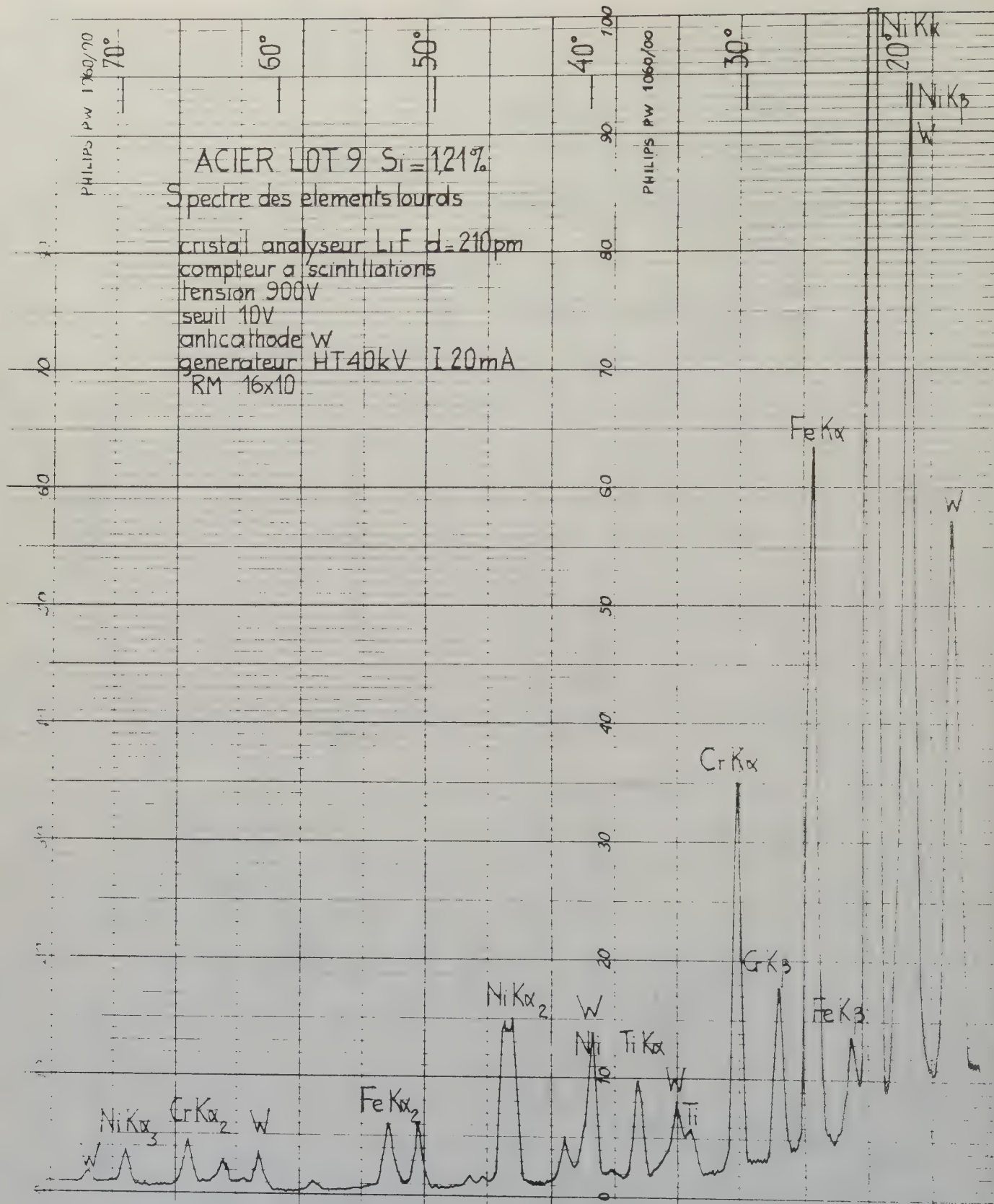


Fig n°9

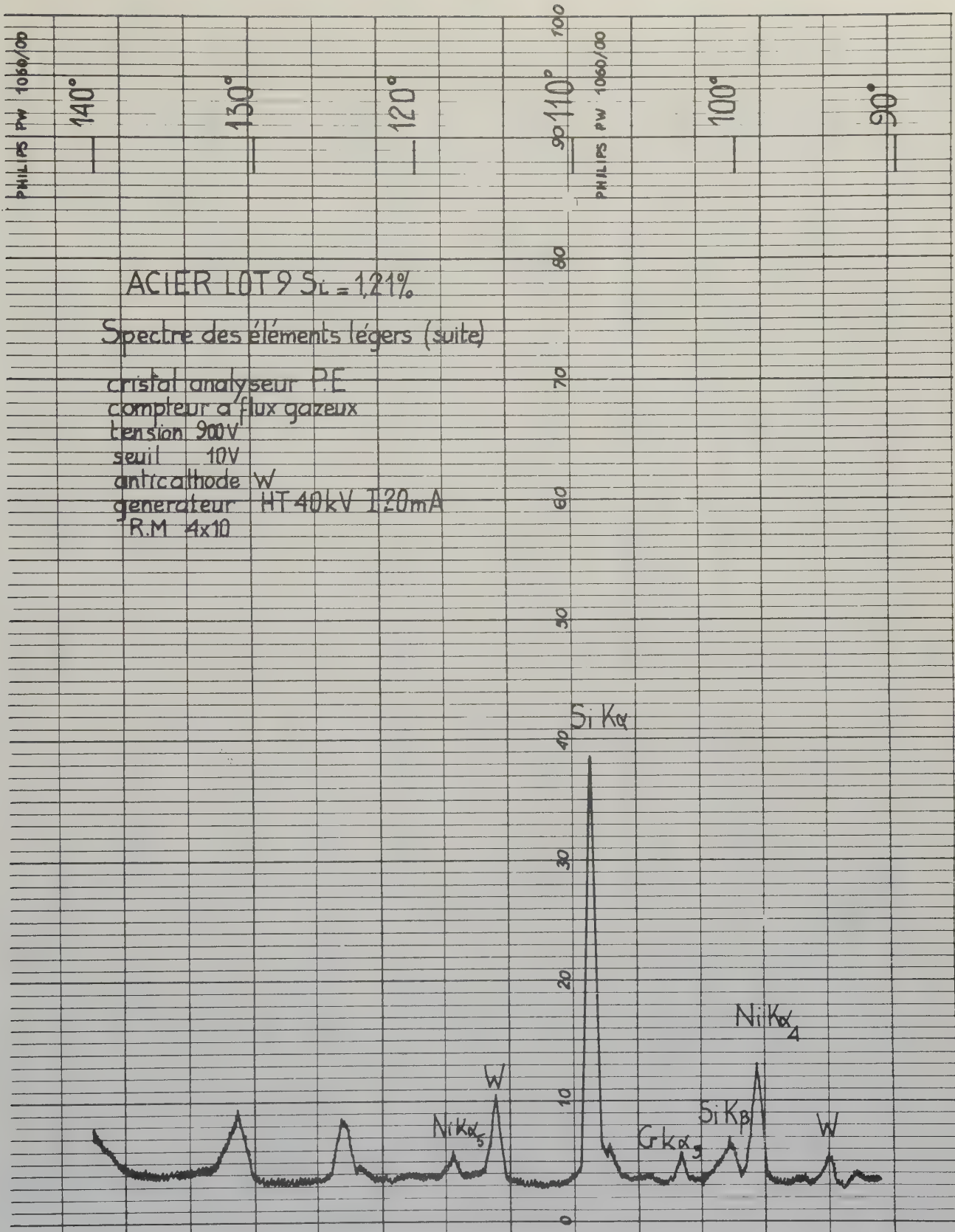
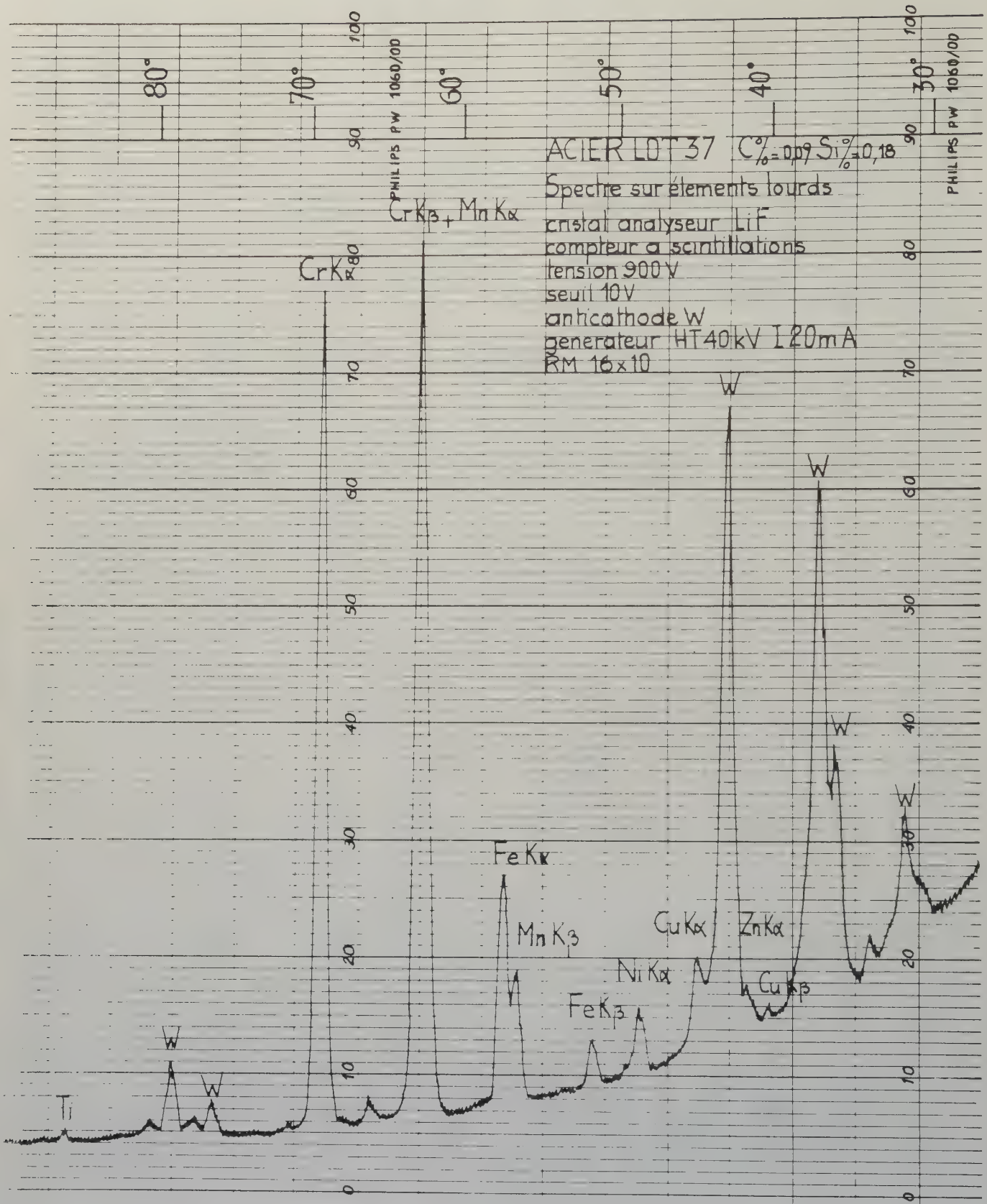


Fig n° 10



ACIER LOT 37 C% = 0,09 Si% = 0,18
 Spectre sur éléments lourds
 cristal analyseur LiF
 compteur à scintillations
 tension 900 V
 seuil 10 V
 anticathode W
 générateur HT 40 kV I 20 mA
 RM 16 x 10

Figⁿ 11

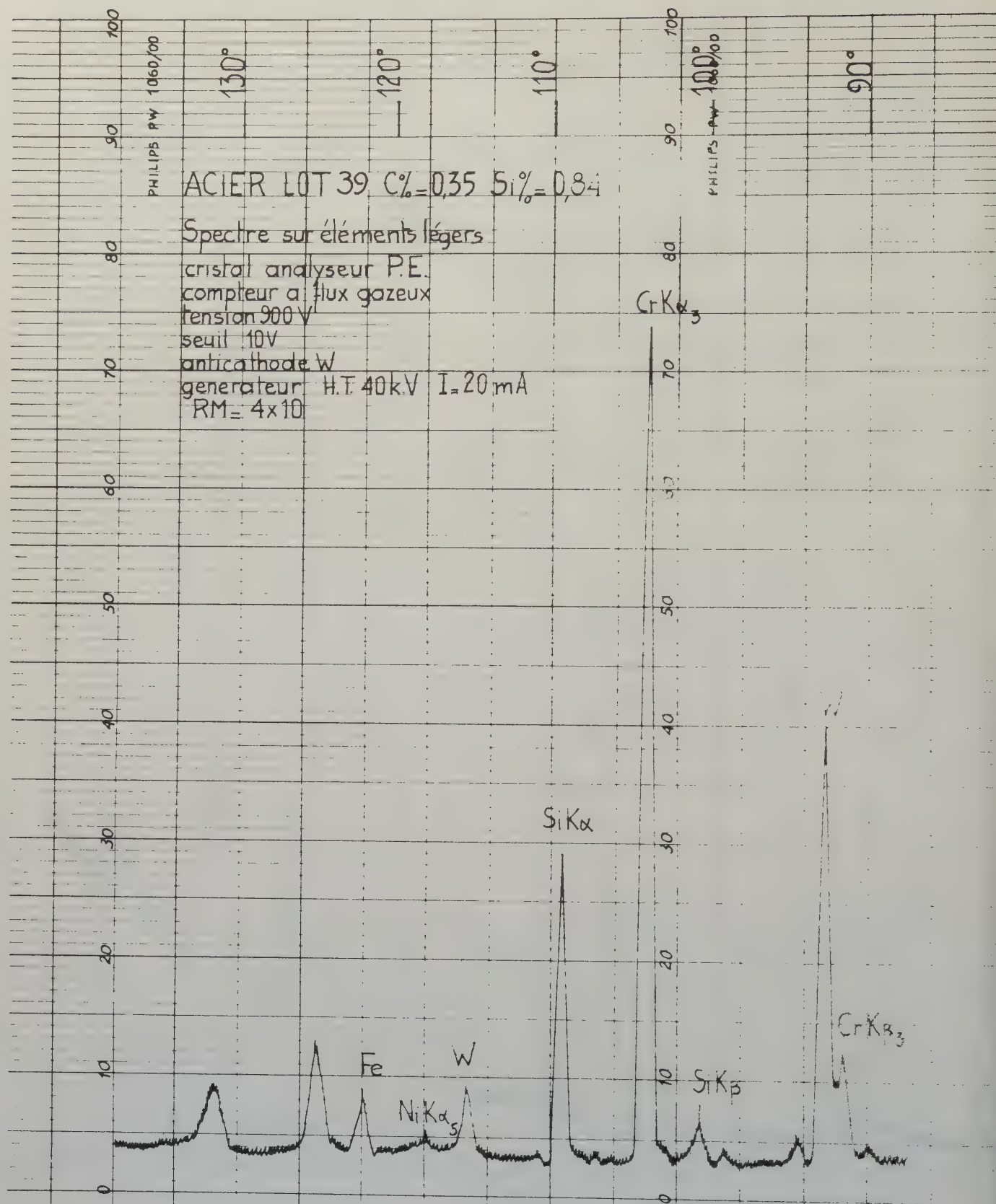


Fig n°13

Essai n°	lot	C%	Si%	$\frac{Si}{C}$	Appareil	anti- cath.	Raies obtenues								
1	37	0,09	0,18	2,08	SIEMENS	Au	Au i	Pb ttf	Cu t.f.	Zn f.	W t.t.f.	Ni t.f.	Fe i	Cr t.i	Mn ti
2	37	0,09	0,18	2,08	PHILIPS	W	W i	Cu ttf	Zn ttf	Fe f	Mn i	Cr ti	Ni f	Ti f	Si f
3	34	0,19	0,44	2,32	PHILIPS	W	W i	Cu ttf	Zn tf	Ni ti	Fe ti	Mn i	Cr ti	Ti ttf	Si f
4	38	0,27	0,63	2,34	PHILIPS	W	W i	Cu ttf	Zn tf	Ni ti	Fe ti	Mn i	Cr ti	Ti ttf	Si i
5	38	0,27	0,63	2,34	SIEMENS	Au	Au i	Cu f	Zn f	Ni f	Fe i	Cr ti	Si i		
6	39	0,35	0,84	2,39	PHILIPS	W	W i	Cu t.f.	Zn ttf	Ni ti	Fe ti	Mn f.	Cr t.i	Ti ttf	Si i

Tableau n° 4

Ces enregistrements donnés à titre d'exemple ont pour avantage de montrer que :

- pour l'essai n°2 relatif à un acier à faible teneur en silicium (Si = 0,18%) les raies les plus intenses sont celles du Cr, Mn puis Fe; alors que les raies du Ni et Si sont très faibles malgré une grande sensibilité d'enregistrement (RM = 16 x 10).
- pour l'essai n°13 relatif à un acier à forte teneur en carbone et en silicium les raies du Nickel et du Silicium ont fortement augmenté d'intensité.

3,33- ANALYSE DES PRECIPITES EXTRAITS D'UN ACIER 25-20 A TENEUR ELEVEE EN NIOBIUM (voir fg.14)

3,4 - INTERPRETATION DES RESULTATS

3,41- CAS DES SPECTRES OBTENUS AVEC LES PRECIPITES A FORTE TENEUR EN SILICIUM

- les raies très intenses de W, Au ou Cr selon la nature de l'anticathode sont dues à cette dernière.
- les raies les plus intenses sont le Ni, Fe, Si.
- les autres raies sont de faible intensité et indiquent seulement des traces.
- dans l'essai n°6, les raies du Cr sont dues au tube utilisé, celles du Titane, potassium, calcium, au ruban adhésif double face, celle du chlore au support plastique.

SPECTRE DE FLUORESCENCE X SUR EXTRAITS D'UN ACIER Z10CN25-20
CONTENANT 146% DE NIOBIUM ET DEPOSE PAR SOUDURE

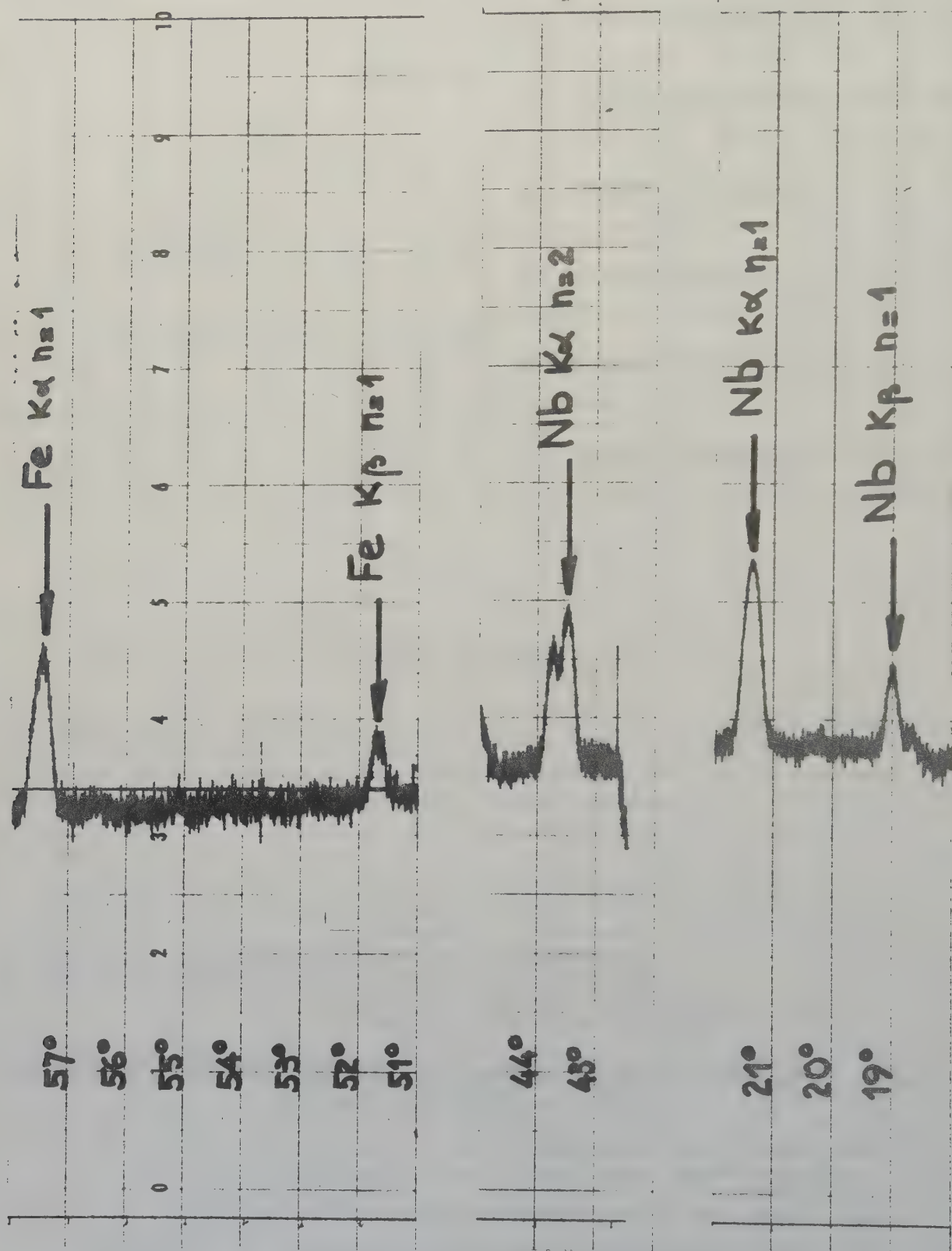


Fig n°14

- dans les essais sur appareil SIEMENS avec support carton-colle, les raies du Cu- Zn- Ni- Fe sont dues au support métallique ou fenêtre en laiton nickelé.

Les raies les plus intenses sont Ni, Si.

La poudre obtenue comprend probablement des siliciures de nickel et quelques traces de carbure $M_{23}C_6$ et d'oxyde TiO_2 .

$$3,42 - \frac{\text{CAS DES SPECTRES OBTENUS AVEC LES PRECIPITES PROVENANT DES LOT DONT LE RAPPORT}}{\frac{Si}{C} = 2,5 = Cte}$$

Les raies obtenues se répartissent en raies :

- dues à la nature de l'anticathode Au ou W
- raies très intenses (TI) et intenses dues à la nature de la poudre. On constate ainsi que pour les lots d'aciers à faible teneur en silicium, les raies les plus intenses sont dues au Cr et au Mn tandis que pour les lots d'aciers à teneur élevée en silicium les raies du Si et du Ni deviennent intenses avec celles du chrome et du fer.
- les autres raies sont de faible ou très faible intensité (F, TF, TTF) et indiquent seulement des traces qui peuvent provenir du support et de la fenêtre utilisée.

Nous ne pensons pas que le carbure de silicium SiC se forme, en aucun cas, bien que le rapport des teneurs en poids $\frac{Si}{C}$ soit voisin du rapport stoechiométrique de ce carbure (2,34). Ceci sera d'ailleurs confirmé par diffraction de RX au chapitre VIII.

En effet, si ce carbure se formait, les raies du Cr et du Ni n'existeraient pas car les carbures de chrome ni les siliciures de nickel ne se formeraient.

Par contre, les résultats permettent de penser que :

- pour les faibles teneurs en silicium seuls les carbures de chrome se déposent ou des oxydes.
- lorsque la teneur en silicium s'accroît les siliciures complexes de fer et de nickel se déposent en plus des carbures de chrome.

3,43 - CAS DES SPECTRES OBTENUS AVEC LES PRECIPITES EXTRAITS D'UN LOT A TENEUR ELEVEE EN NIOBIUM

Les éléments constitutifs de la poudre étudiée sont principalement le fer et le niobium. Le carbone est un élément trop léger pour être décelé en fluorescence X.

Nous pensons qu'hormis quelques oxydes et traces d'austénite la poudre est essentiellement constituée de carbure de niobium NbC, ce qui confirme les résultats obtenus avec la microsonde de CASTAING.

Le spectre enregistré est présenté à la fig.14. Après élimination des raies dues aux éléments constituant l'ensemble support adhésif on distingue les raies :

Fe $K\alpha$ et Fe $K\beta$, et Nb $K\alpha$ et Nb $K\beta$

4 - CONCLUSION

Les techniques d'examen qualitatif que sont la microsonde de CASTAING et la spectrofluorescence de RX nous ont permis de déterminer les principaux éléments ségrégés dans les espaces interdendritiques et dans les zones eutectiques.

- silicium, nickel, fer dans les aciers 25-20 à teneur élevée en Si.
- carbone, chrome, manganèse dans les aciers 25-20 à forte teneur en carbone
- carbone, niobium, fer dans les aciers contenant du niobium.

Ces résultats permettent de formuler des hypothèses quant à la formation de :

- siliciures de nickel et de fer
- carbures de chrome, fer et manganèse
- carbure de niobium

Ces hypothèses devront être vérifiées en :

- améliorant les techniques d'extraction des précipités
- utilisant les méthodes d'identification par diffraction de RX ou d'électrons.

CHAPITRE VII

MISE AU POINT D'UNE SEPARATION ELECTROLYTIQUE DES CARBURES DE CHROME.

I - BUT DES TRAVAUX

Au chapitre VI nous avons opéré une séparation chimique des phases mineures, telles que les carbures, en procédant à une attaque de l'acier par des réactifs chimiques analogues à ceux utilisés pour les préparations métallographiques.

Si cette technique a l'avantage d'être rapide et simple il ne faut souvent la considérer que comme une première tentative, car elle n'assure pas toujours le succès qu'on voudrait bien lui accorder.

En effet, il n'est pas toujours certain que l'attaque chimique soit sélective. Les réactifs tout en dissolvant la matrice peuvent aussi altérer les précipités dont on ne connaît pas la nature exacte et la résistance chimique aux solutions choisies.

Aussi, doit-on dans tous les cas lui préférer la séparation électrolytique qui permet d'analyser quantitativement et qualitativement le résidu d'attaque. De plus, la séparation électrolytique permet, lorsqu'on dispose du matériel nécessaire (cellule de KOCH-SUNDERMANN), une attaque sélective à potentiel contrôlé sans attaque des phases extraites.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons essayer de déterminer les conditions d'extraction des carbures de chrome dans les aciers inoxydables réfractaires du type Z 10 à Z 60 CN 25-20 afin d'étudier leur nature au chapitre VIII

2 - PRINCIPE DE LA SEPARATION ELECTROLYTIQUE

2,1 - PRINCIPE ET HISTORIQUE

Le principe de la séparation électrolytique est simple. Par attaque anodique, les solutions solides métalliques et les métaux purs sont dissous, tandis que les phases non métalliques, telles les combinaisons chimiques restent, dans certaines conditions, inattaquées.

Les phases mineures sont récupérées :

- sur la surface métallique de l'échantillon anodique
- au-dessous de l'anode, dans un godet placé au fond de la cellule d'électrolyse.

L'idée de cette technique est déjà ancienne puisque les premiers travaux de WEYL, LIPPERT, OSMOND, et WERTH (47 à 49) remontent approximativement à 1860.

Cependant il fallut attendre l'après guerre, avec les travaux des chercheurs allemands du MAX PLANCK INSTITUT de DÜSSELDORF (50 à 53), et tout particulièrement de P.KLINGER, W.KOCH, H.SUNDERMANN et de H.LÜDERING pour que la méthode puisse être appliquée à la séparation quantitative des phases.

Par des essais potentiocinétiques KOCH et SUNDERMANN ont tracé, pour divers aciers et divers électrolytes des courbes potentiel-densité de courant dont on trouve un recueil dans son ouvrage intitulé "METALL KUNDLICHE ANALYSE" (54).

Ces courbes caractéristiques de chaque acier et de chaque électrolyte permettent de déterminer les conditions optimales de dissolution électrolytique.

2,2 - POTENTIEL DE DISSOLUTION

La recherche des conditions optimales d'attaque peut s'appuyer sur :

- des considérations théoriques thermodynamiques
- une étude expérimentale de la cinétique des réactions.

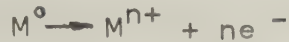
L'étude théorique approfondie des phénomènes d'électrolyse a été faite par G.CHARLOT, J.BADOZ, LAMBLING, B.TREMILLON (55) dans leur ouvrage "les réactions électrochimiques".

Une électrode métallique plongée dans un électrolyte quelconque émet toujours des cations M^{n+} dans la solution.

Si l'électrode reste isolée, elle se recouvre d'ions M^{n+} qui adhèrent à l'électrode par attraction électrostatique due aux électrons ne^- restés sur l'électrode.

Si l'anode est branchée sur une autre électrode, les électrons ne^- peuvent s'écouler. On a constitué une pile entre l'électrode métallique (anode) et la solution dont la d.d.p s'appelle potentiel de dissolution de l'acier dans l'électrolyte considéré .

La réaction a lieu dans le sens :



Le calcul de ce potentiel $\mathcal{E}$ est difficile, surtout dans le cas des solutions solides, aussi préfère-t-on le mesurer par rapport à une électrode de référence.

Ce travail peut être exécuté dans une cellule dite de KOCH - SUNDERMANN-

2,3 - INFLUENCE DU pH. DOMAINES D'ACTIVITE ET D'IMMUNITÉ

Il est utile de connaître les potentiels électrochimiques de tous les corps en présence en cours d'électrolyse, en fonction de la concentration, de manière à déterminer les domaines d'immunité.

Le pH est directement lié à la concentration en ions H_3O^+ dans la solution à une température déterminée.

Comme c'est, d'autre part, une grandeur directement accessible à l'expérience, on peut tracer les courbes de potentiel électrochimique en fonction du pH de l'électrolyte. $\mathcal{E} = \varphi(pH)$ (figure n°1).

Ce tracé devrait être fait pour tous les corps entrant dans la réaction, c'est-à-dire particulièrement dans le cas d'extraction des carbures dans les aciers austénitiques pour :

- l'austénite alliée au Cr et au Ni
- les carbures
- les domaines d'immunité sont ceux pour lesquels les carbures $M_x C_y$ ne subissent qu'une très faible dissolution, quelle que soit la cinétique des réactions.
- les autres domaines sont dits d'activité pour les carbures $M_x C_y$

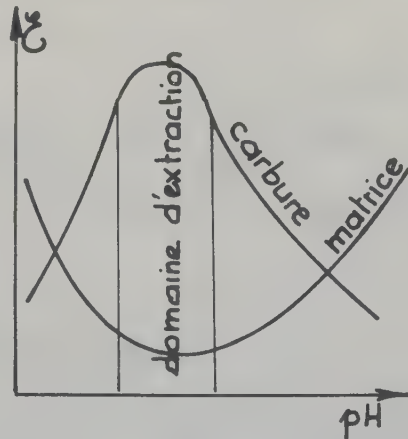


Figure n°1

Pour exécuter correctement l'extraction d'un type de carbure, il faut choisir un pH d'électrolyte tel que l'on se trouve simultanément :

- dans une zone d'immunité thermodynamique pour le carbure à extraire

- dans une zone d'activité thermodynamique pour la matrice et les autres phases
- dans une zone de non passivation.

2,4 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DES REACTIONS

Le tracé des courbes densité de courant-potentiel, dites courbes de polarisation, permet l'attaque exclusive des phases que l'on veut dissoudre à une vitesse suffisante pour obtenir rapidement une quantité appréciable d'extraits.

On appelle courbe de polarisation la courbe densité de courant-potentiel de l'anode par rapport à une électrode de référence, normale à hydrogène ou saturée au calomel.

L'échantillon peut jouer plusieurs rôles (figure n°2)

a) si $\mathcal{E}$ est très négatif

les densités de courant sont négatives. L'échantillon joue le rôle de cathode.

b) Si $\mathcal{E}$ est très positif

Les densités de courant sont positives. L'échantillon joue le rôle d'anode.

c) Si $\mathcal{E}$ est intermédiaire

L'échantillon change de fonction et de cathodique devient anodique.

L'intensité et la densité de courant s'annulent pour un potentiel appelé tension de seuil.

La seule partie anodique de la courbe de polarisation présente un intérêt du point de vue de l'extraction.

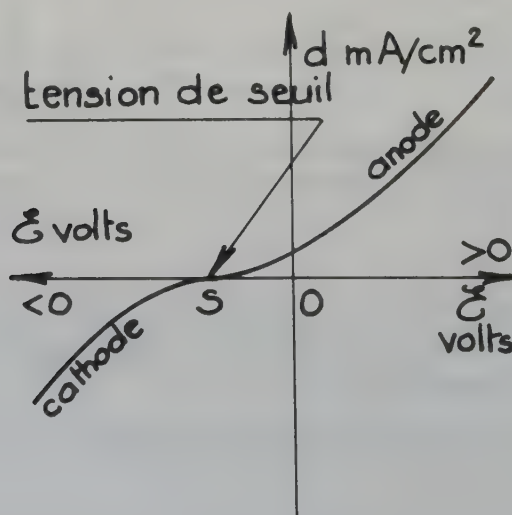


Figure n°2

2,5 - ALLURES FONDAMENTALES DES COURBES DE POLARISATION

L'étude générale faite par KOCH et ses collaborateurs (56) permet de distinguer cinq types fondamentaux des courbes de polarisation (figure n°3)

- courbe (1) - cas d'une attaque normale dite active Fe^{2+} génératrice d'ions Fe^{++} avec dissolution régulière.
- courbe (2) - cas d'une attaque semi-passive Fe^{2+} , dissolution avec piqûres de l'échantillon.
- courbe (3) - cas d'une attaque dite active Fe^{3+} a lieu pour des potentiels élevés, de l'ordre de + 1000 mV/ EH_2
- courbe (4) - attaque Fe^{++} passivation (pic caractéristique) l'attaque est régulière avant le pic, mais se fait avec piqûres après le pic.
- courbe (5) - attaque Fe^{3+} avec pic de passivation donnant lieu à de nombreuses piqûres.

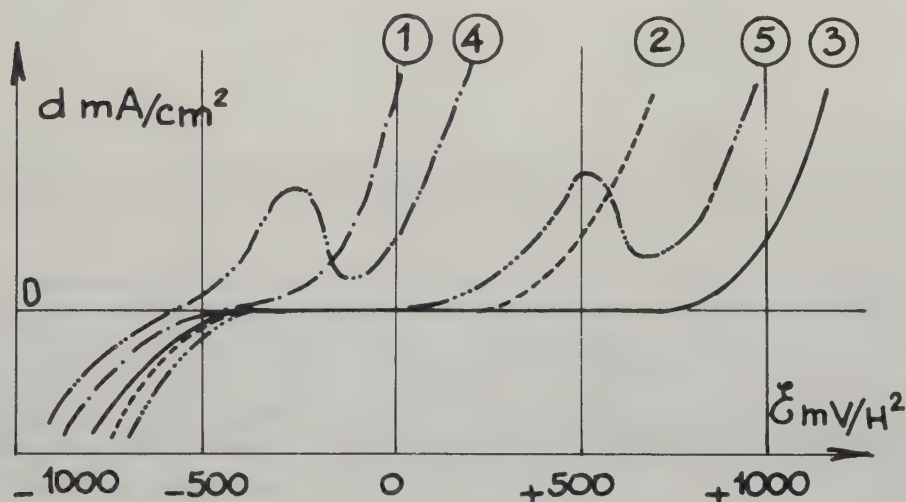


Figure n°3

3 - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La technique de la séparation électrolytique a été expliquée en détail par A.BLONDEL (57). Nous n'y reviendrons que très sommairement.

La cellule inspirée du modèle original conçu par W.KOCH et H. SUNDERMANN est schématisée à la figure n°4.

Elle comporte :

- l'anode centrale ou échantillon étudié, de forme cylindrique.
- une cathode concentrique inattaquable en Pt
- un diaphragme poreux concentrique en alumine frittée
- une électrode de référence au calomel saturée (E.S.C.)

- un potentiostat qui permet de porter l'anode à des potentiels nettement définis
- un électrolyte adapté à chaque type d'extraction.

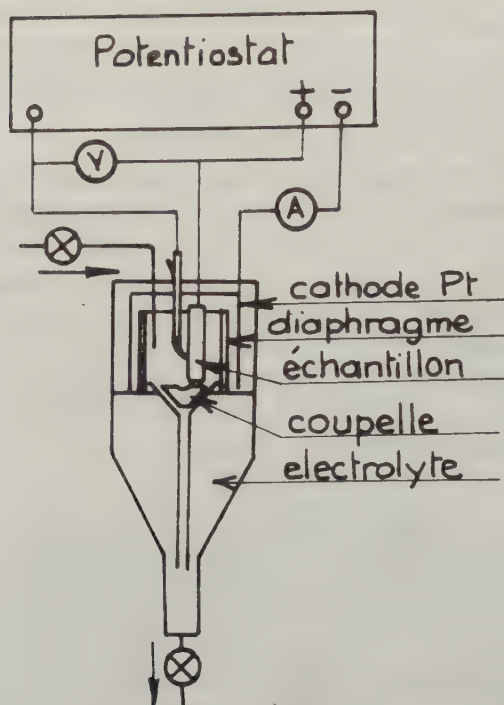


Figure n°4

Le choix d'un électrolyte est un cas d'espèce et constitue à lui seul une étude préalable relativement longue.

Dans la suite de cet exposé, nous avons essayé quelques électrolytes afin d'extraire les carbures de chrome des aciers inoxydables réfractaires de nuance Z 10 à Z 60 CN 25-20.

4 - ECHANTILLONS ETUDIES

4,1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

a) soudage

Afin d'obtenir des lingots de structure uniaxe, analogue à la structure d'un cordon de soudure monopasse, nous avons déposé le métal en fondant l'électrode de soudure hélicoïdalement dans un moule en cuivre refroidi par une circulation d'eau.

Des lingotins bruts de 12 mm de diamètre et 60 mm de longueur ont ainsi été obtenus en 3 reprises. Il est en effet impossible par cette technique de les obtenir sans reprise, l'arc étant assez rapidement éteint par la couche de laitier qui surnage sur le métal.

b) usinage

Ces lingots bruts ont ensuite été tournés au diamètre 10 mm sur une longueur de 55 mm de manière à constituer des anodes pour la cellule de KOCH-SUNDERMANN.

4,2 - COMPOSITION DES ACIERS

Des analyses chimiques ont été effectuées sur des copeaux extraits de dépôts d'électrodes réalisés conformément à la norme AFNOR. Le même électrolyte devant être utilisé pour toute une gamme d'aciers de même nuance dont le taux de carbone varie de 0,08 à 0,62 %, nous avons limité notre étude aux seuls aciers représentant les extrémités de la gamme, et à un acier intermédiaire.

Leur composition chimique sur dépôt AFNOR est indiquée ci-dessous :

Lot n° 41	C% = 0,085	Cr% = 24,95	Ni% = 20,35	Si% = 0,935	Mn% = 1,61
Lot n° 44	C% = 0,26	-	-	-	-
Lot n° 49	C% = 0,526	-	-	-	-
Lot n° 28	C% = 0,625	-	-	-	-

5 - RECHERCHE D'UN ELECTROLYTE ET DES CONDITIONS D'ATTAQUE POUR LA SEPARATION DES CARBURES DE CHROME ET DES INCLUSIONS STABLES

Nous avons signalé plus haut qu'il convenait de trouver un électrolyte susceptible de séparer sans altération les carbures et les inclusions de la matrice, pour chaque acier.

Cet électrolyte ne doit pas donner de phénomène de passivation, il doit donner une attaque régulière et sans piquûre et il doit avoir une tension de seuil aussi faible que possible.

5,1 - ELECTROLYTES ETUDIES

Quatre électrolytes ont fait l'objet d'essais.

Electrolyte 1

- 3% de bromure de potassium KBr en masse,
- 0,5% d'acide ascorbique en masse (jouant le rôle de désoxydant)
- complément à 100 g d'eau bidistillée.

La solution est désaérée par barbotage d'argon U pendant 1/4 d'heure.

Cet électrolyte est utilisé pour extraire les carbures spéciaux des aciers rapides. La solution à base de bromure de potassium à 3% a aussi été prénocisée par G.BONDY (58) pour les alliages à base de nickel.

Electrolyte 2

Solution HCl 1 N dans l'eau bidistillée, puis désaérée par barbotage d'argon U pendant 1/4 d'heure.

Cette solution est signalée par A. BLONDEL (57) pour un acier Z 50 CN 26 -51 à matrice austénitique et très fin réseau de carbures eutectiformes.

On craint cependant qu'elle soit agressive vis-à-vis des carbures de chrome, personne - à notre connaissance -, n'ayant encore tracé systématiquement les courbes de polarisation de ces carbures dans les différents électrolytes connus.

Electrolyte 3

-0,1% de sulfite de sodium $\text{Na}_2 \text{SO}_3$ en masse.

-5% de chlorure de potassium KCl en masse

-complément à 100 g d'une solution décinormale d'acide chlorhydrique HCl -0,1 N réalisée avec de l'eau bidistillée.

La solution est désaérée par barbotage d'argon U

L'utilisation du sulfite de sodium permet de complexer le fer dissous tandis que le chlorure de potassium assure une bonne conductibilité électrique.

La dissolution électrolytique des aciers Ni-Cr austénitiques est très délicate en raison de leur facilité de passivation.

Les agents de dépassivation habituels ne suffisent toujours, on a proposé l'addition d'activants tels l'acide chlorhydrique en faible concentration pour ne pas attaquer les carbures spéciaux.

Cet électrolyte a été mis au point par LASZLO BÄCKER (59) pour dissoudre des aciers inoxydables du type Z 10 CN 1808 et la détermination de la teneur en ferrite à l'aide des courbes potentiel densité de courant.

Electrolyte 4

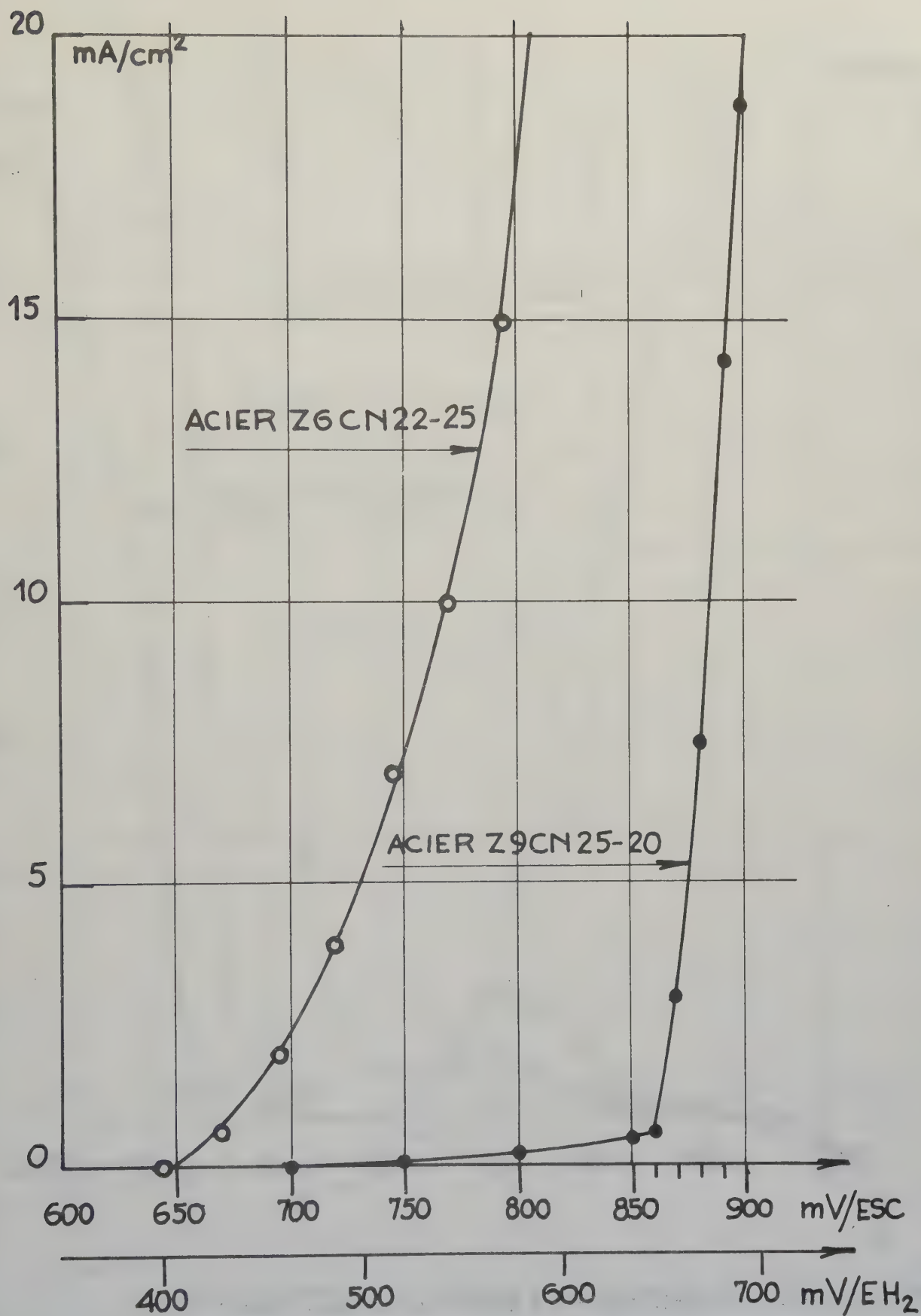
- HCl RP 10% en volume

- éthylène-glycol 90% en volume

Une solution analogue a été utilisée par W. KOCH (54) pour un acier de composition voisine Z 6 CND 25-22.

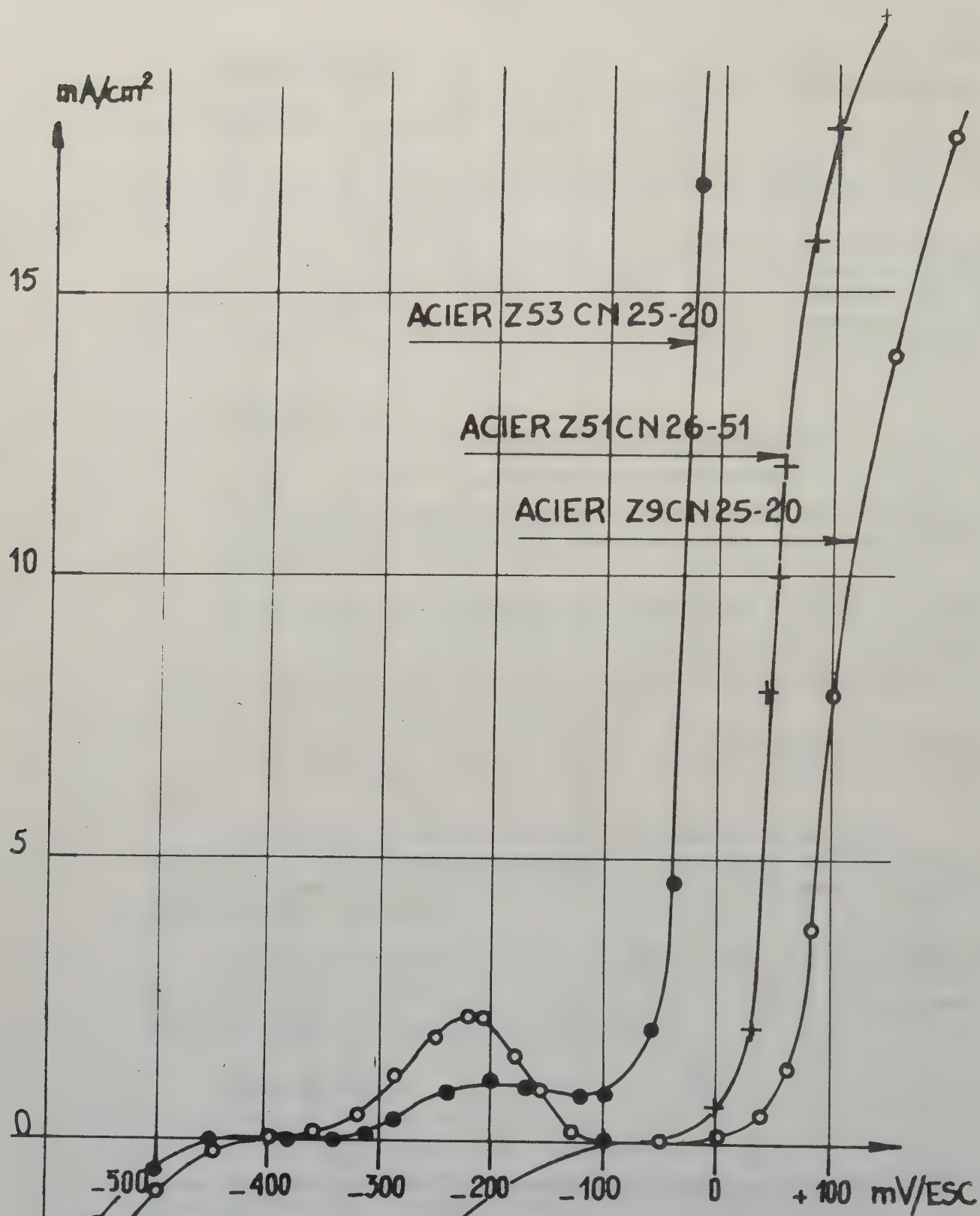
5,2 - COURBES DE POLARISATION OBTENUES

Les résultats expérimentaux sont mis en courbes aux figures n° 5-6-7-8-9-



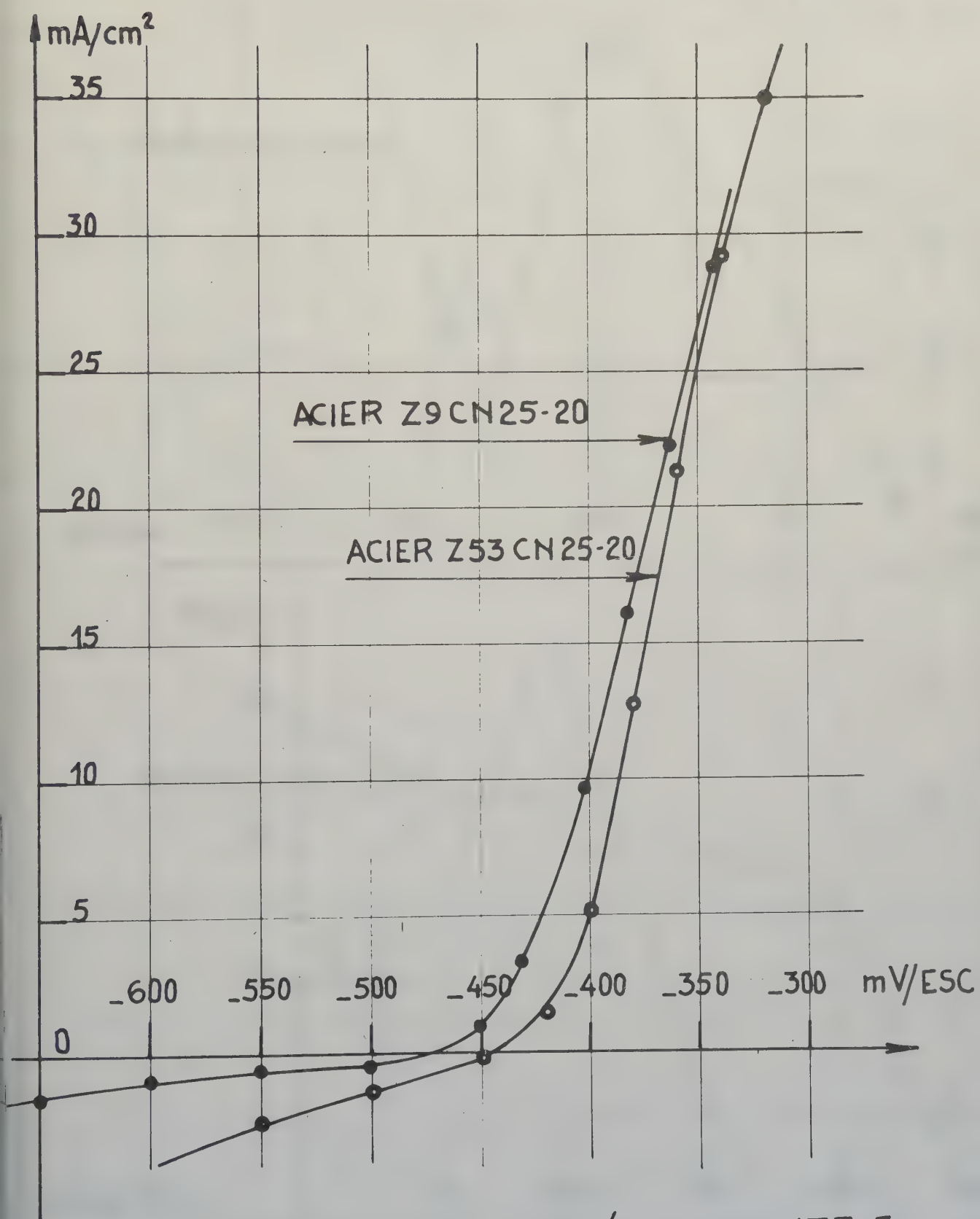
COURBES DE POLARISATION DANS L'ELECTROLYTE 1

Fig n° 5



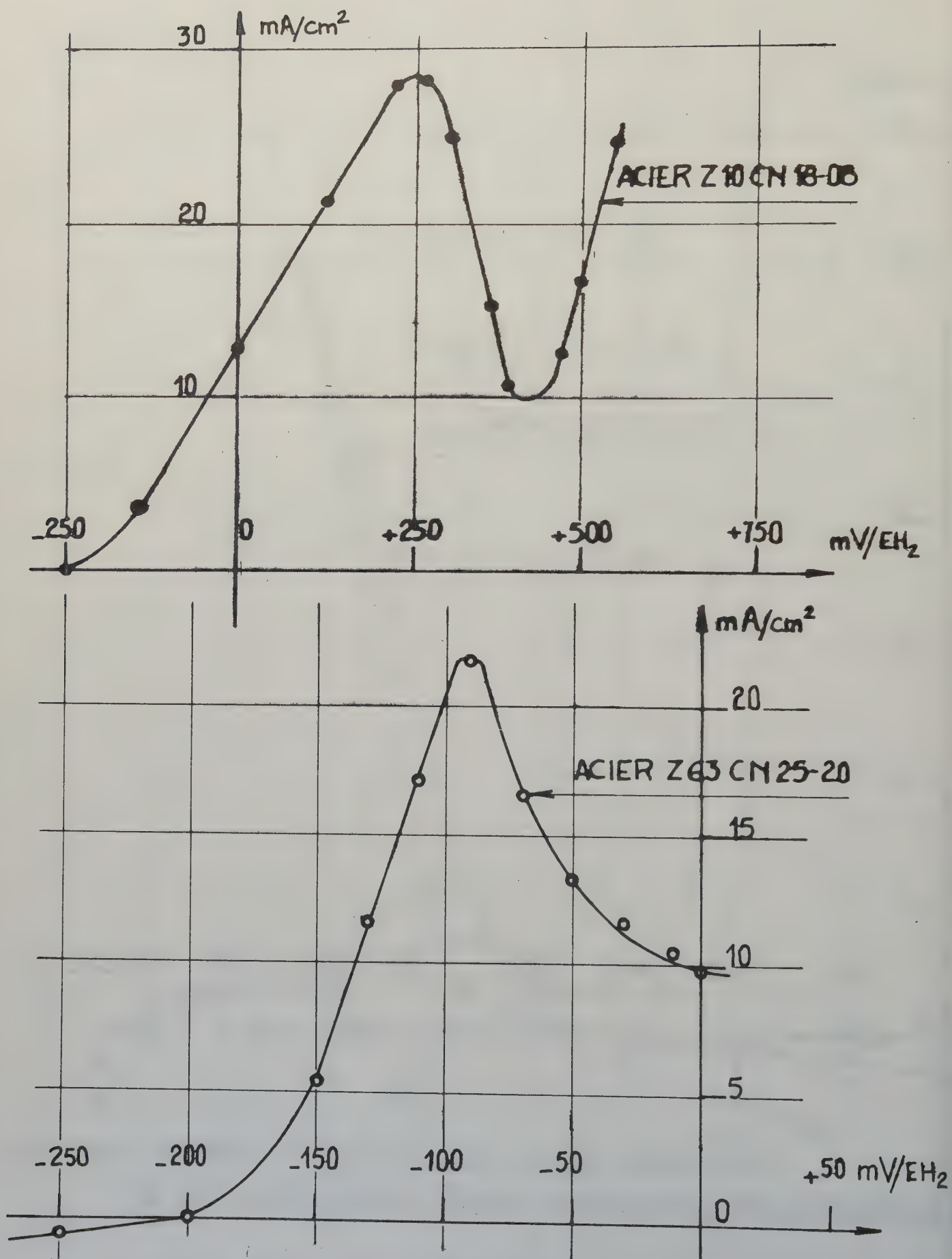
COURBES DE POLARISATION DANS L'ELECTROLYTE 2

Fig n°6



COURBES DE POLARISATION DANS L'ELECTROLYTE 3

Fig n° 7



COURBES DE POLARISATION DANS L'ELECTROLYTE 3

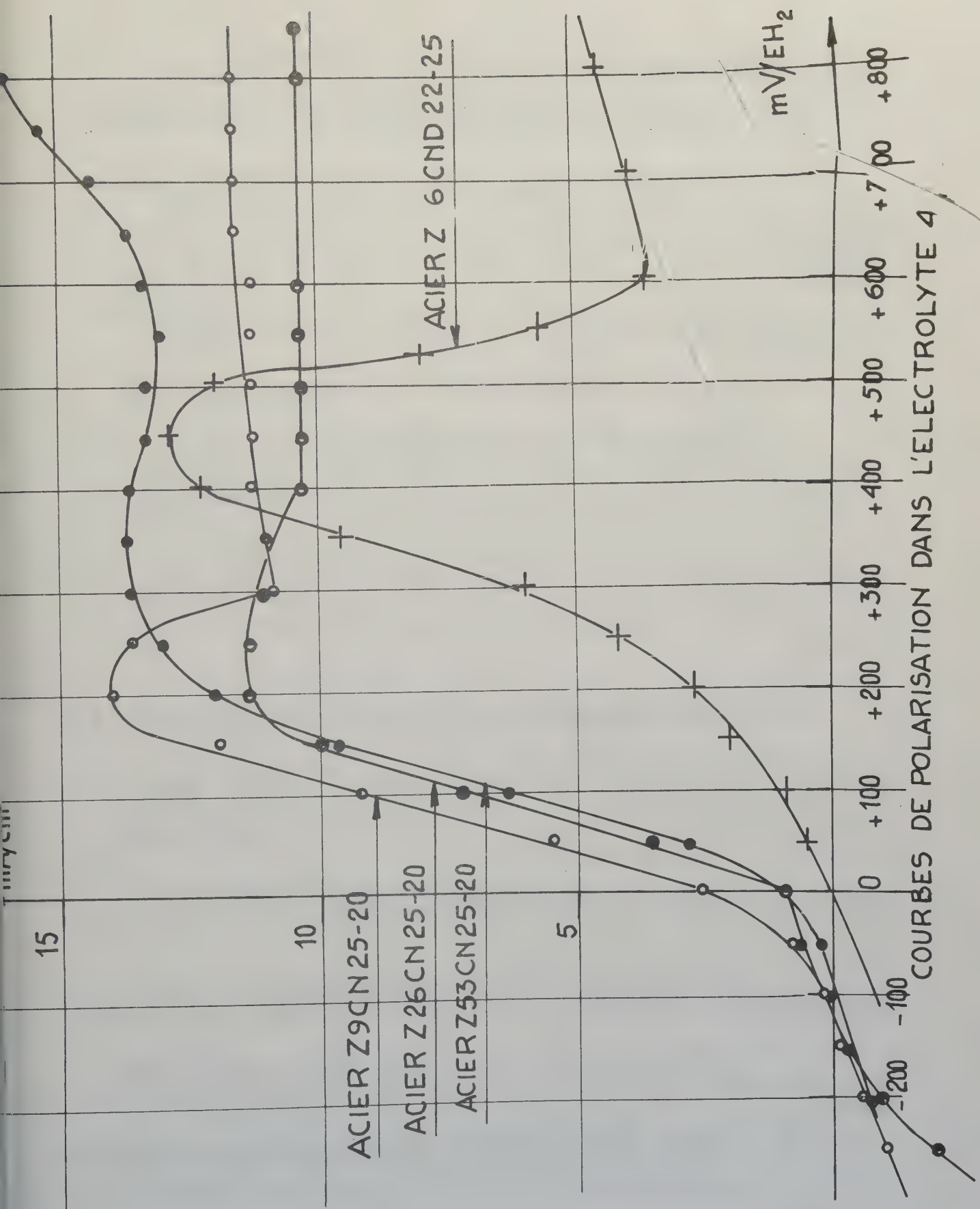


Fig n° 9

5,3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

5,31 - COURBE DE POLARISATION OBTENUE AVEC L'ELECTROLYTE 1 sur l'acier lot 41 - Z 9 CN 25-20.

- la littérature indique, pour un acier voisin de nuance Z 6 CN 22-25 étudié par KOCH (54), des résultats analogues dans un électrolyte à 3% de bromure de potassium. Nous avons reporté ces résultats sur la même figure n°5 aux fins de comparaison.

- l'électrolyte à 3% de KBr ne convient pas à l'extraction des phases mineures dans l'acier du LOT 41 pour les raisons qui suivent :

- le temps de stabilisation de l'intensité est très long,
- la tension de seuil est élevée :
700 mV/E.S.C., soit approximativement 460 mV/E.H.₂

C'est le cas d'une attaque Fe^{++} semi-passive avec piqûres de l'échantillon (voir figure n°3).

- la courbe de polarisation croît très rapidement et ne permet pas de choisir un point de fonctionnement bien défini, Une faible erreur absolue sur la tension anodique imposée à l'électrode se traduit par de très grandes différences d'intensité.

5,32 - COURBES DE POLARISATION OBTENUES AVEC L'ELECTROLYTE 2

Les courbes de polarisation obtenues sur les aciers des lots n°41 et 49 de nuance Z 9 CN 25-20 et Z 53 CN 25-20 dans la solution normale d'acide chlorhydrique diffèrent de celle obtenue par A.BLONDEL, sur l'acier Z 51 CN 26-51 et représentée sur la figure n°6.

Les courbes de polarisation des lots n°41 et 49 présentent un pic vers - 200 mV/E.S.C. et sont représentatives d'une attaque Fe^{++} avec passivation.

L'électrolyte à base d'acide chlorhydrique ne convient pas à l'extraction des phases mineures dans les aciers 25-20.

Une attaque régulière pourrait être obtenue avant le pic mais elle correspondrait à de trop faibles densités de courant.

5,33 - COURBES DE POLARISATION OBTENUES AVEC L'ELECTROLYTE 3

Les résultats sont mis en courbes aux figures 7 et 8.

La figure n°8 présente un pic de passivation vers - 100 mV/EH2 et est représentative d'une attaque Fe^{++} avec passivation comme BACKER l'avait décelé pour l'acier Z 10 CN 18-10 dans le même électrolyte.

La courbe obtenue par BACKER est reportée sur la figure n°8 à titre de comparaison.

Les courbes de polarisation obtenues sur les aciers Z 9 et Z 53 CN 25-20 sont très voisines alors que la courbe obtenue pour l'acier Z 63 CN 25-20 est très fortement décalée vers les tensions positives (mV/ E.S.C.). Ce phénomène est certainement le signe d'un changement total de nature de l'acier. La matrice restant toujours austénitique ce ne peut être que la nature des précipités de carbure de chrome qui est en cause.

Le carbure M_7C_3 remplacerait le carbure M_{23}C_6 résultats en accord avec nos hypothèses formulées aux chapitres V et VI et que nous chercherons à vérifier par diffraction de RX ou d'électrons au chapitre suivant.

Il faut signaler la décomposition de l'électrolyte pour les fortes densités de courant, avec dépôt de soufre.

Ce phénomène se produit approximativement pour 35 mA/cm2

Ce n'est pas un inconvénient majeur puisqu'une électrolyse à $d < 10$ mA/cm2 est suffisante dans la pratique. De plus on peut assurer une circulation d'électrolyte et un apport continu d'électrolyte frais.

Bien que convenant à l'extraction des carbures de chrome à potentiel contrôlé dans les aciers austénitiques 25% Cr - 20% Ni nous avons jugé bon d'essayer un nouvel électrolyte.

5,34 - COURBES DE POLARISATION OBTENUES AVEC L'ELECTROLYTE 4

Les résultats obtenus sur les aciers des lots 49-41 et 44 sont groupés, la tension du seuil est d'environ 350 à 380 mV/E.S.C. soit approximativement - 100 mV/EH2.

Les courbes potentiocinétiques présentent un pic de passivation vers 0mV/E.S.C. et sont en bon accord avec celle obtenue par KOCH sur l'acier Z 6 CND 22-25 et tracée sur la figure n°9 à titre de comparaison. Ce pic n'est nullement gênant pour les extractions de précipités parce qu'il est atteint pour une forte densité de courant.

On effectuera donc les électrolyses en choisissant un point de fonctionnement situé sur la partie régulièrement croissante de la courbe de polarisation. C'est-à-dire avec un potentiel $-380 \text{ mV/E.S.C.} < U < -100 \text{ mV/E.S.C.}$. L'attaque est alors normale, dite active Fe^{++} avec dissolution régulière. L'électrolyte a l'avantage de ne pas se décomposer en cours de dissolution.

On peut aussi remarquer que :

- le pic de passivation est nettement moins marqué pour les aciers Z 10 à Z 50 CN 25-20 que pour l'acier Z 6 CND 25-20 étudié par W.KOCH.

- la tension de seuil obtenue pour les aciers n°49-41-44 est très inférieure à celle trouvée par KOCH.

Nous pensons que cette différence de comportement est due à la présence de ferrite δ dans l'acier Z 6 CND 25-20 riche en silicium et en molybdène.

- le potentiel correspondant au sommet du pic de passivation est d'autant plus élevé que la teneur en carbone de l'acier l'est également. La variation semble linéaire.

6 - COURBES DE POLARISATION DES CARBURES DE CHROME

La séparation électrolytique des phases mineures (carbures par exemple) dans les aciers par dissolution anodique dans un électrolyte suppose des conditions telles que :

- la phase principale ou matrice soit attaquée
- les carbures que l'on désire séparer ne le soient pas.

A cette fin, il faut si possible tracer la courbe de polarisation des carbures et déterminer le seuil de potentiel à partir duquel ils sont attaqués.

On choisira un potentiel d'électrolyse plus négatif que le potentiel de dissolution du carbure.

A notre connaissance ce travail n'a été fait que pour la cémentite Fe_3C par KOCH (54) et ses collaborateurs.

Les difficultés technologiques, le coût de réalisation par synthèse d'électrodes en carbures purs font que souvent un tel travail est abandonné. Nous l'avons cependant abordé.

Afin de s'assurer que les carbures de chrome ne sont pas décomposés en cours d'électrolyse nous avons fait réaliser par compression à chaud, sous vide, une série d'anodes en carbures de chrome, contenant peu d'impuretés pour tracer les courbes de polarisation de ces carbures dans les électrolytes étudiés.

6,1 - ELABORATION DES ANODES

Il s'agit de cylindres de 10 mm de diamètre et de 60 mm de longueur obtenus par frittage d'une poudre d'analyse;

C total	13,05 %
C libre	0,40 %
Fe	= 1,35 %
O ₂	= 0,172 %
N ₂	= 0,014 %
H ₂	= 0,004 %

6,11 - ANODE EN CARBURE Cr₃C₂

Analyse de carbone sur barreau fritté = 12,70%

Sachant que Cr₃C₂ contient théoriquement 13,3% de carbone la teneur en impuretés conduit à une erreur de 0,6%

Une analyse aux RX en diffraction a confirmé que la seule phase présente dans l'électrode est du Cr₃C₂.

6,12 - ANODE EN CARBURE Cr₂₃C₆

Analyse de carbone sur barreau fritté = 5,72 %

Sachant que le carbure Cr₂₃C₆ contient théoriquement 5,68% de carbone la teneur en impuretés est seulement de 0,4%

Une analyse en diffraction de RX, après meulage de la surface des anodes pour éliminer des traces de carbures Cr₇C₃ et Cr₃C₂ qui se sont formées en cours de compression à chaud suivant le processus de décomposition des carbures Cr₂₃C₆ → Cr₇C₃ → Cr₃C₂, une analyse en diffraction de RX a confirmé que la seule phase présente dans l'électrode est du Cr₂₃C₆.

6,2 - COURBES DE POLARISATION OBTENUES

Les anodes ainsi préparées ont été électrolysées dans les électrolytes 3 et 4 qui ont précédemment donné satisfaction avec les aciers 25% Cr - 20% Ni.

Les résultats obtenus sont traduits en courbes aux figures n° 10-11-12.

6,3 - INTERPRETATION DES RESULTATS

6,31 - RESULTATS OBTENUS AVEC LE CARBURE Cr₃C₂

a) résultats obtenus avec l'électrolyte 3

La courbe de polarisation obtenue est présentée à la figure n°10. Le seuil de potentiel du carbure Cr₃C₂ est

COURBE DE POLARISATION DE Cr_3C_2 DANS L'ELECTROLYTE 3

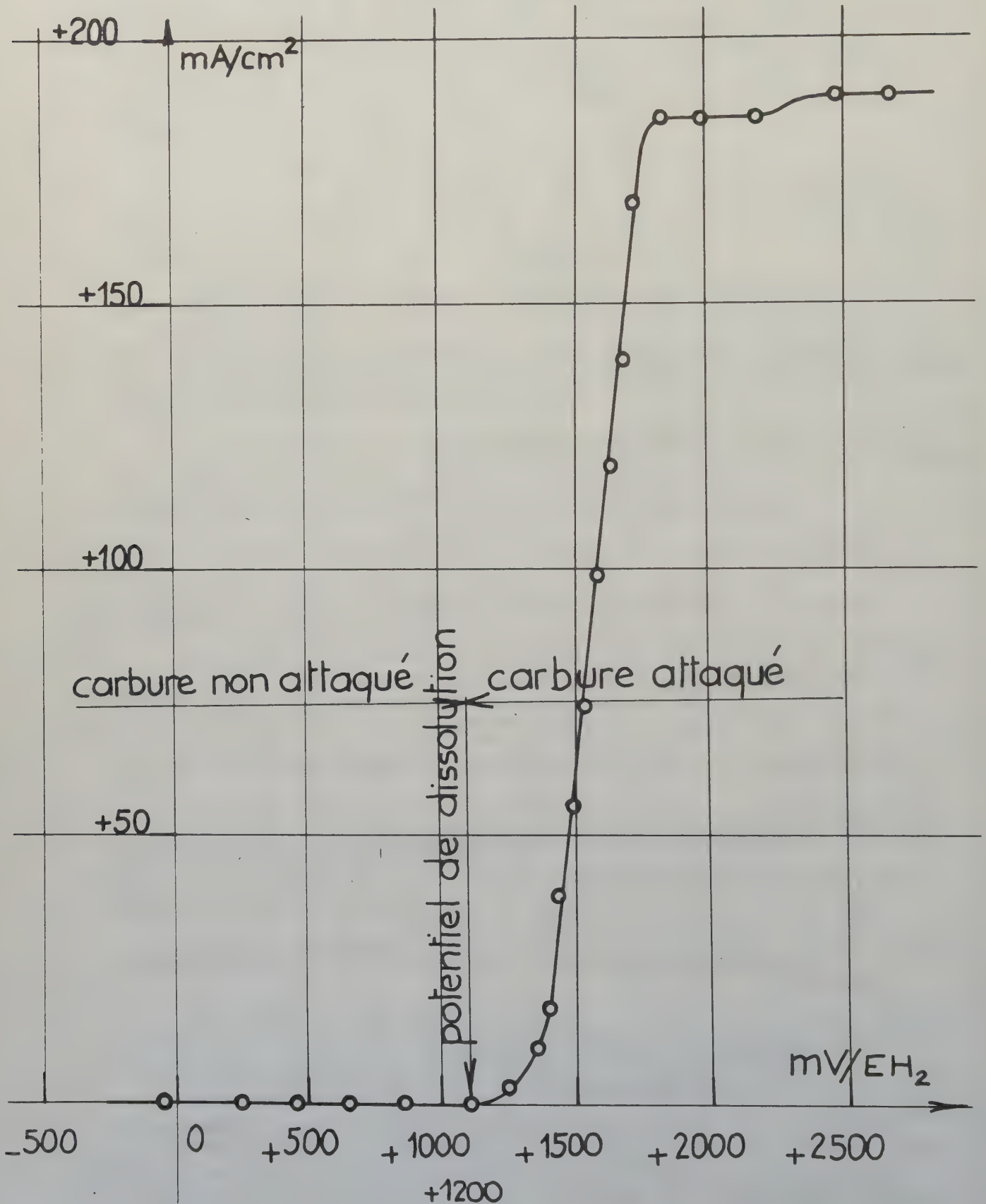


Fig n° 10

de + 1200 mV par rapport à l'électrode de référence à l'hydrogène; soit par rapport à l'électrode saturée au calomel.

$$U / \text{E.S.C.} = U/\text{EH}_2 + 244 \text{ mV (à } 25^\circ\text{C)}$$

soit

$$U' / \text{E.S.C.} = 1200 + 244 = + 1444 \text{ mV}$$

Cette très forte tension est le résultat de la grande stabilité thermodynamique des carbures alliés.

En se reportant aux figures 7 et 8 on constate que l'électrolyse des aciers 25-20 à l'aide de l'électrolyte n°3 n'altère pas les carbures de chrome extraits.

b) résultats obtenus avec l'électrolyte 4

Le carbure de chrome étudié nous a semblé ne subir aucune attaque dans le milieu HCl - glycol puisque nous n'avons pas noté le passage de courant même pour des potentiels voisins de + 5000 mV/E.S.C.

Ce dernier électrolyte convient donc parfaitement à l'extraction du carbure Cr_3C_2 des aciers 25-20.

6,32 - RESULTATS OBTENUS AVEC LE CARBURE Cr_{23}C_6

a) résultats obtenus avec l'électrolyte 3

La courbe de polarisation obtenue est présentée à la figure n°11, le seuil de potentiel du carbure Cr_{23}C_6 est de + 1 100 mV/EH₂ soit + 1344 mV/ESC.

Cette tension très voisine de celle obtenue pour le carbure Cr_3C_2 est le reflet de la grande stabilité des carbures de chrome.

Le carbure Cr_{23}C_6 est légèrement moins stable que le carbure Cr_3C_2 . En se reportant aux figures 7 et 8, on constate encore que l'électrolyse des aciers 25-20 à l'aide de l'électrolyte n°3 n'altère pas les carbures Cr_{23}C_6 extraits des aciers.

b) résultats obtenus avec l'électrolyte 4

La courbe de polarisation obtenue est présentée à la figure n°12. Pour les potentiels légèrement positifs et même nuls, on a remarqué le passage d'un courant de densité 46 mA/cm². Ce qui signifie que dans cet électrolyte le carbure Cr_{23}C_6 est attaqué. Cet électrolyte ne convient donc pas à

l'extraction des carbures de chrome Cr_{23}C_6 dans les aciers, bien que préconisé par W.KOCH (54) pour un acier de nuance Z 6 CND 25-22. Il est probable que l'utilisation d'un tel électrolyte dissout partiellement les carbures Cr_{23}C_6 . On ne peut plus alors parler d'une méthode quantitative d'extraction.

COURBE DE POLARISATION DE Cr_{23}C_6 DANS L'ELECTROLYTE 3

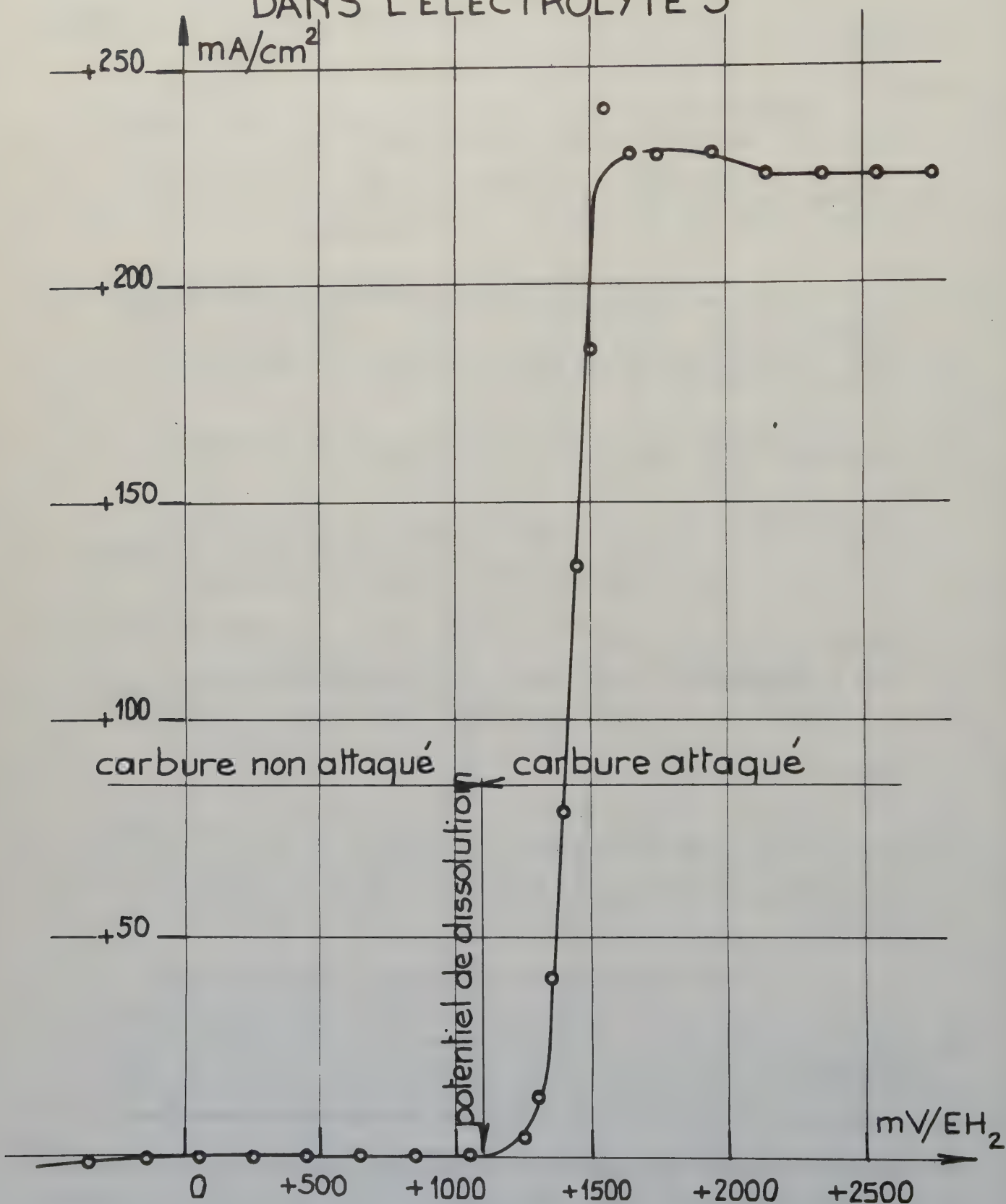


Fig n° 11

COURBE DE POLARISATION DE Cr_{23}C_6
DANS L'ELECTROLYTE 4

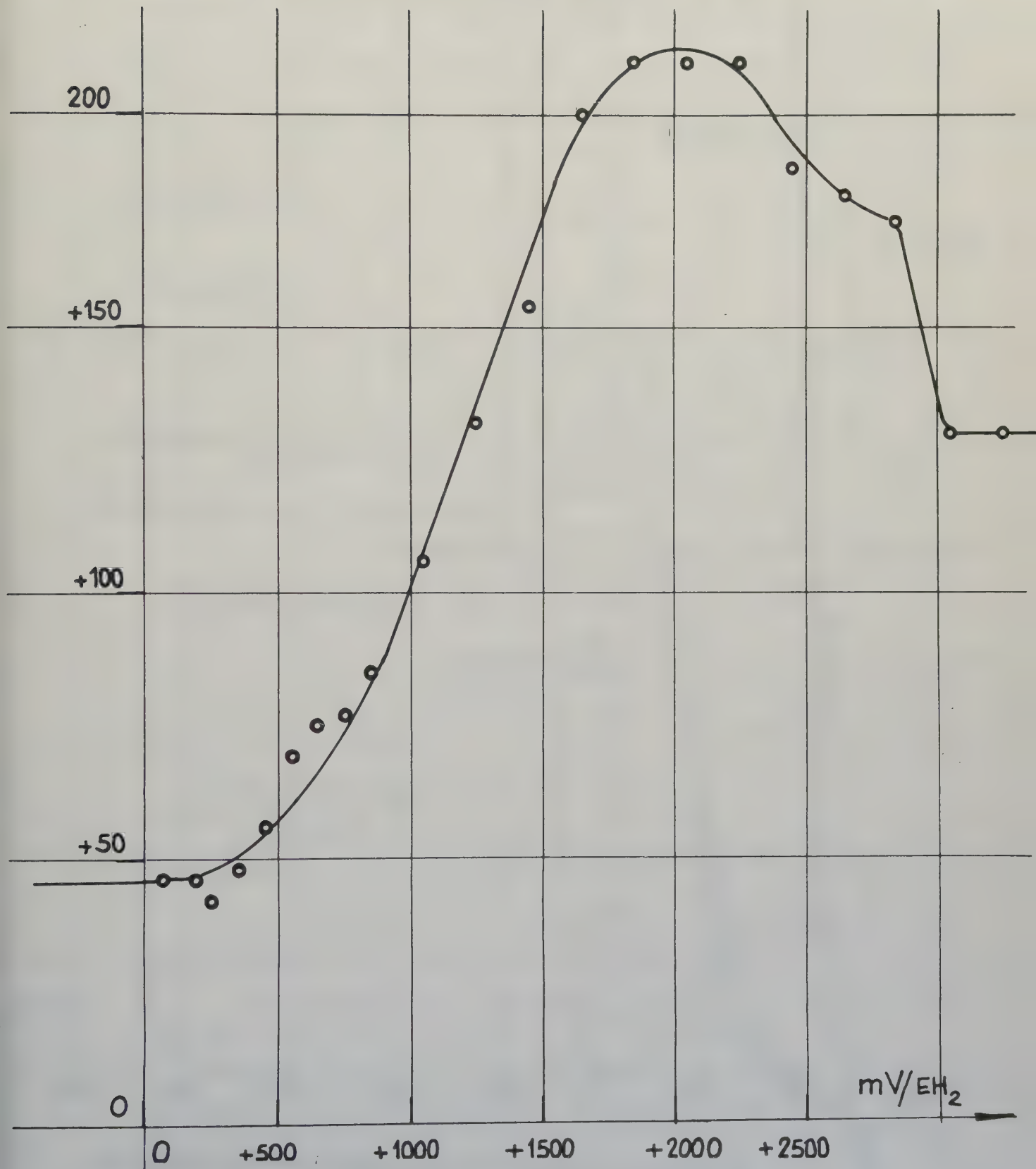


Fig. n° 12

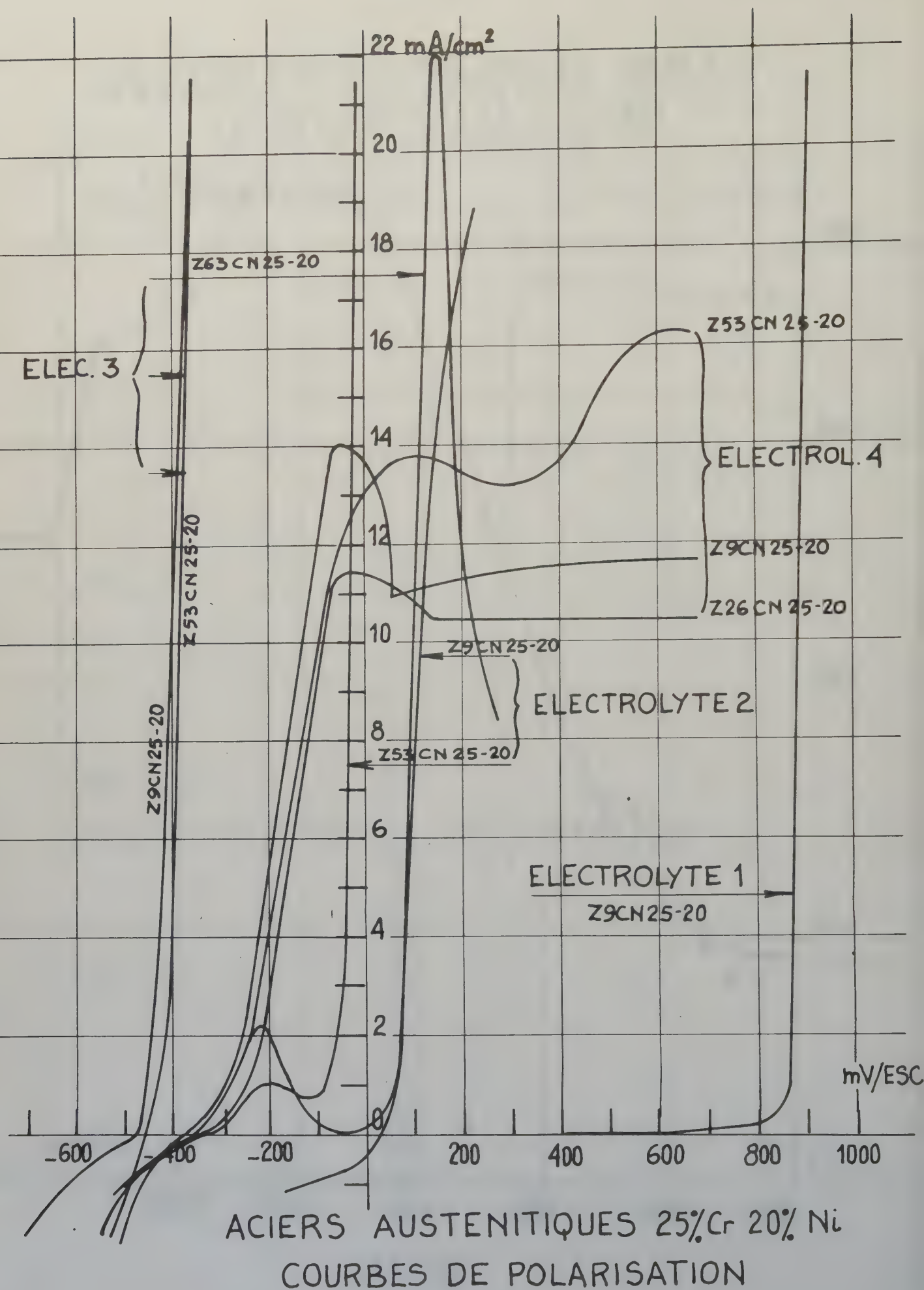


Fig. n° 13

6,33 - HYPOTHESES SUR LE COMPORTEMENT DU CARBURE Cr_7C_3

Au vu des résultats précédents, nous n'avons pas effectué d'essais avec des anodes en carbure pur Cr_7C_3 .

Il est raisonnable de penser que les courbes de polarisation obtenues se seraient placées entre celles des carbures Cr_{23}C_6 et Cr_3C_2 . Dans cette hypothèse le carbure Cr_7C_3 ne serait attaqué ni par la solution n°3, ni par l'électrolyte n°4.

7 - CONCLUSIONS

L'utilisation de la cellule électrolytique de KOCH et SUNDERMANN est à ce jour la meilleure méthode de séparation des phases mineures d'une matrice. C'est pourquoi, dans le cadre d'une étude de la nature des carbures de chrome précipités dans les austénites alliées 25%Cr-20% Ni nous avons tenu à nous placer dans les meilleures conditions d'extraction. A cette fin il s'avérait nécessaire de trouver un électrolyte bien adapté.

Nous avons groupé à la figure n°13 tous les résultats expérimentaux en traçant à la même échelle les courbes de polarisation obtenues dans les divers électrolytes.

Partant du critère que ce sont les courbes situées vers les potentiels négatifs, d'une part, et qui ne présentent pas de phénomène de passivation, d'autre part, qui correspondent aux attaques les plus favorables il est aisé de remarquer que les solutions :

- n° 3 $\text{Na}_2 \text{SO}_3 + \text{KCl} + \text{HCl}$
- et
- n° 4 $\text{HCl} + \text{Glycol}$

sont les plus satisfaisantes.

La solution n°3 a l'inconvénient de se décomposer facilement et de présenter une courbe de polarisation de très grande pente.

La solution n°4 ne présente aucun de ces inconvénients, mais il y a risque d'attaque du carbure M_{23}C_6 .

Pour la première fois, à notre connaissance, nous avons déterminé les tensions de seuil des carbures de chrome dans divers électrolytes. Ce travail n'avait probablement pas été entrepris parce que les carbures alliés sont considérés, à priori, comme très stables thermodynamiquement.

CHAPITRE VIII

IDENTIFICATION DES PRECIPITES

Jusqu'à présent nous avons constaté l'existence d'eutectiques ségrégés dans les cordons de soudure de nuance 25% Cr- 20%Ni, nous avons vérifié leur température de fusion, nous avons même formulé des hypothèses quant à leur nature après une analyse qualitative.

Nous allons à présent tenter, par les techniques de diffraction de rayons X ou d'électrons, de déterminer avec plus de précision la nature exacte de ces précipités.

I - EXAMENS PRELIMINAIRES SUR AIGUILLES METALLIQUES

Avant d'utiliser des techniques perfectionnées nous avons fait quelques essais préliminaires de diffraction de R.X. sur des aiguilles métalliques, extraites mécaniquement des cordons de soudure, de dimensions suivantes : longueur 12 mm, diamètre 0,8 mm.

1,1 - PREPARATION

Afin d'obtenir une pointe fine, les aiguilles ont subi une dissolution électrolytique dans un bain acide (figure n°1).

Bain acide : 95% acide perchlorique
5% acide acétique

Courant : continu 20-25 volts fourni par un appareil de polissage électrolytique, par exemple.

Temps d'attaque : de l'ordre de 5 minutes. Le bain s'échauffe, doit être refroidi dans une cuve à circulation d'eau

Anode + échantillon d'acier 25-20

Cathode - circulaire Ø 50 mm en feuille d'acier inoxyidable

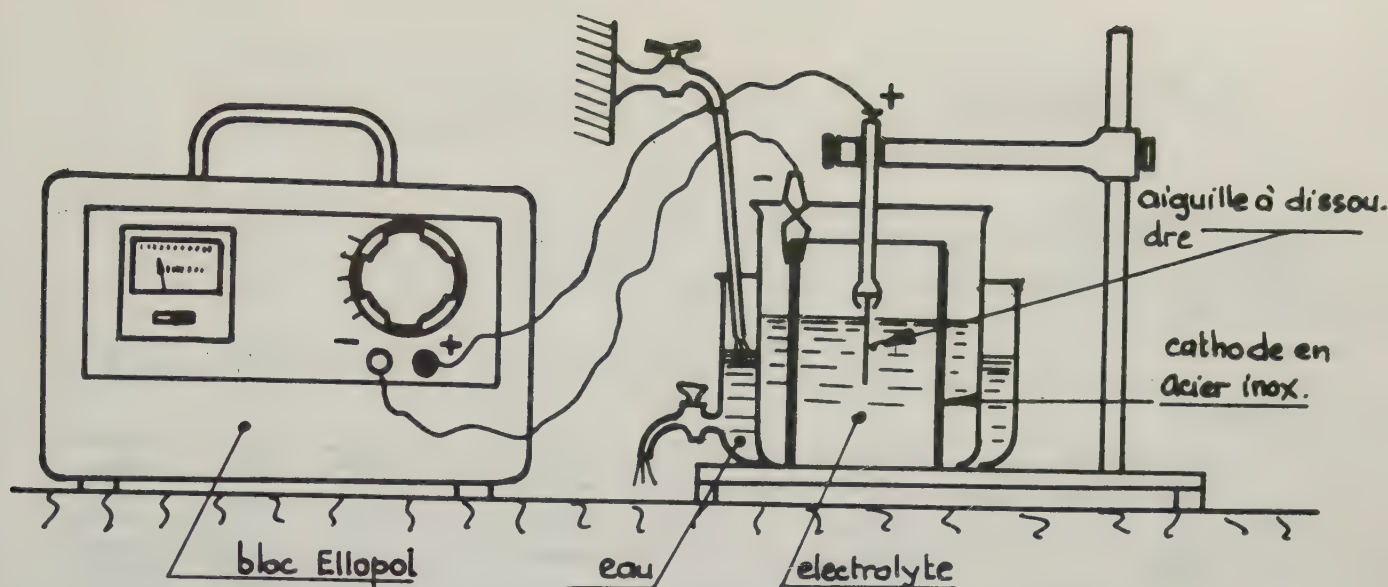


Figure n°1

1,2 - APPAREILLAGE UTILISE

Nous avons utilisé :

- une chambre de Debye-Scherrer de 76,5mm de diamètre (constante $C = 0,3746$) et le rayonnement $K\alpha_1$ d'une anticathode au cobalt $\lambda_{Co} K\alpha_1 = 179,02 \text{ pm} \simeq 179 \text{ pm}$.

un filtre en fer élimine les rayons parasites et élimine la diffusion.

Temps de pose = 3 à 4 heures

Tension 35 kV - Chauffage de la cathode 6 mA

- une chambre de Debye-Scherrer de 114,6 mm de diamètre et le rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre $\lambda_{Cu} K\alpha_1 = 154,18 \text{ pm}$

Filtre monochromateur en nickel

Temps de pose = 3 heures

1,3 - ECHANTILLONS EXAMINES

S'agissant d'essais préliminaires nous avons limité l'expérimentation aux lots suivants :

- lot 10 acier contenant 2,35% de Si
- lot 31 acier contenant 1,46% de Nb

1,4 - RESULTATS

a) Cas du lot 10

- Les deux clichés exécutés sur aiguille métallique présentent peu de raies de très faible intensité, mais ils ont l'avantage de provenir d'une préparation qui n'a certainement pas altéré les phases.

Le tableau n°1, ci-dessous, consigne les résultats du dépouillement.

Cliché de diffraction de RX sur aiguille métallique du lot 10 . $\lambda K_{\alpha} Co = 179 pm$											
Raie n°	I	$2L_{mm}$	$\theta = C \times 2L$ $C = 0,3746$	d_{pm}	Fe γ carte 5-0717			δNi_2Si carte 3-0943			
					d	I/I_1	HKL	d	I/I_1	HKL	
1	t	61,5	23,04	228				228	100	013	
2	t	64,2	24,04	219				218		113	
3	H	66,7	24,98	212				212	60	023	
4	L	68,2	25,62	207	208	100	111				
5	t	71,8	26,88	198				198	100	203	
6	H	76,4	28,54	187				185	100	400	
7	i	80	29,96	179	180	80	200				
8	i	120	44,76	127	127	50	220				
9	i	148,9	55,62	108	108,3	80	311				
10	i	159,5	59,74	104	103,7	50	222				

Tableau n°1

b) Cas du lot 31

- Le cliché obtenu sur aiguille métallique est présenté à la figure n° 2, et le dépouillement au tableau n°2.

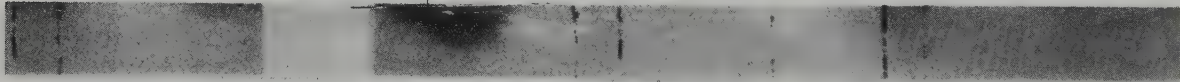


Fig n° 2

Acier lot 31 Nb = 1,46%

aiguille métallique

Chambre DEBYE - SCHERRER ϕ 76,5 mm $\lambda K_{\alpha} Co = 179 pm$
 $C = 0,3746$ Filtre Fe 36 kV . 6mA pose 5h.

Les raies très intenses sont caractéristiques de la matrice, les raies de faible intensité correspondent au carbure de niobium.

I	2L mm	θ° $\theta = C \times 2L$	$\sin \theta^\circ$	$Z \sin \theta$	$d\text{\AA} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$	Fer γ carte 5-0717	NbC carte 10.181
p	54,5	20,42	0,34884	0,69768	2,57		2,58
f	63,5	23,79	0,40328	0,80656	2,22		2,23
ti	68	25,47	0,42999	0,85998	2,082	2,08	
ti	79,5	29,78	0,49672	0,99344	1,802	1,80	
tf	93	34,84	0,57119	1,14238	1,567		1,58
tf	112	41,96	0,66848	1,33696	1,339		1,34
i	119,5	44,76	0,70401	1,40802	1,271	1,27	
ti	148,5	55,63	0,82528	1,65056	1,084	1,083	
i	159	59,56	0,86384	1,72768	1,038	1,037	

Tableau n°2

1,5 - CONCLUSIONS

Les clichés obtenus sont en bon accord avec les cartes cristallographiques de l'index ASTM concernant :

- le carbure de niobium NbC
- les siliciures de nickel

Cependant la technique des aiguilles métalliques n'a donné satisfaction que pour les aciers pour lesquels la phase mineure est abondante.

Une autre méthode, qui donne de meilleurs clichés lorsque les précipités sont peu abondants, consiste à extraire les phases intéressantes par dissolution de la matrice.

2 - EXTRACTION DES PRECIPITES

L'extraction des précipités peut avoir lieu par voie chimique ou par voie électrolytique.

2,1 - VOIE CHIMIQUE

Cette technique a été expliquée au chapitre VI, paragraphe 3,21, lors de la préparation de poudres pour la spectrofluorescence X. Ces mêmes poudres ont été examinées en diffraction de R.X.

2,2 - VOIE ELECTROLYTIQUE

En utilisant les résultats du chapitre précédent sur la recherche d'un électrolyte approprié à la séparation électrolytique des carbures dans les aciers 25% Cr- 20% Ni, nous avons entrepris l'électrolyse des lots à teneur variable en carbone.

Conditions d'électrolyse

- cellule de KOCH-SUNDERMANN
- électrolyte n°3 (0,1% Na_2SO_3
5% KCl
(complément solution HCl 0,1 N
- densité de courant 5 mA/cm²
- temps d'électrolyse de l'ordre de 10 à 15 heures de manière à récupérer suffisamment de carbures ($\approx$ 0,1g) pour les identifier en diffraction de rayons X.

Après électrolyse les précipités, séparés par ultra-sons de l'anode, subissent un double lavage dans l'électrolyte suivi de centrifugation, puis un lavage à l'alcool suivi d'un séchage sous vide.

3 - METHODES EXPERIMENTALES

3,1 - DIFFRACTION DE RAYONS X

a) Méthode DEBYE-SCHERRER sur films

Qu'il s'agisse, d'aiguilles métalliques ou de bâtonnets de verre de Lide mann recouverts de précipités fixés au baume du Canada, les conditions de pose sont voisines. On se reportera au paragraphe 1,2.

b) Méthode DEBYE-SCHERRER au diffractomètre à compteur

La poudre est répandue sur une mince couche de graisse aux silicones, elle-même étalée sur un disque porte-échantillon en plastique amorphe. La poudre peut aussi être mélangée à du collodion avant d'être étalée sur un support en verre amorphe.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

radiation	Cr $K\alpha_1$
tension	40 kV
débit	12 mA
sensibilité	$4,10^3$
inertie	2%

ouverture de la fente du tube à RX : 1,2 mm

compteur à scintillation SIEMENS Kristalloflex IV

vitesse du compteur : 1° par mn

vitesse de déroulement du papier 1° par mn

seuil 14 V

canal 5

3,2 - MICRODIFFRACTION D'ELECTRONS

Les examens sur répliques d'extraction présentent l'avantage de permettre l'étude des précipités extraits dans la position qu'ils occupent dans la structure de l'alliage. Les techniques d'extraction font appel à une dissolution sélective de la matrice à la surface des échantillons étudiés. Les précipités restent alors emprisonnés dans un film de carbone qui sera directement observé au microscope électronique.

Les variantes suivantes de technique d'extraction ont été utilisées pour obtenir les carbures de chrome et autres précipités déposés dans l'acier brut de solidification.

a) variante 1 - Technique de HENRY et PLATEAU (60)(61)

- polissage mécanique au diamant, granulation 2 microns
- attaque électrolytique dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 g/l - 5 volts - 10 à 20 secondes.
- lavage et séchage
- dépôt électrolytique, sous 2 volts en cellule, de nickel à la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé un électrolyte courant au sulfate de nickel, connu sous le nom de "bain de WATT" dont la composition est la suivante :

SO_4Ni , 7OH_2	85,5 g
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	16,7 g
NaCl	10 g
H_2O	1000 CC

on ajoute parfois 10 g d'acide borique. H_3BO_3

- l'échantillon à la cathode est disposé parallèlement à une anode de nickel, la durée minimale d'électrolyse de une heure est nécessaire pour obtenir une mince feuille de nickel.

- arrachage mécanique de la feuille de nickel qui contient tout ou partie des précipités déchaussés de la surface de l'échantillon

- examen de la réplique de nickel au microscope optique afin de vérifier la présence des précipités

- vaporisation de carbone sous vide sur la surface de la réplique

- immersion de l'échantillon dans une solution alcoolique de brome à 5% et contrôle du décollement de la réplique.

- lavage de la réplique plusieurs fois dans l'eau bidistillée

- séchage et mise en place sur la grille porte objet du microscope

Remarque : La feuille de nickel déposée au bout d'une heure d'électrolyse n'adhère pas toujours bien sur les aciers inoxydables austénitiques au nickel. Elle s'enroule; aussi avons-nous dû, parfois, faire appel à une deuxième variante.

b) variante 2 - Technique de JACQUET et MENCARELLI (62)

- attaque électrolytique ou à l'eau régale glycinée
- lavage et séchage
- dépôt d'une couche de vernis nitrocellulosique ONERA X 1. à la surface de l'échantillon
- décollement de la réplique, vaporisation de carbone et dissolution du vernis dans l'acétate d'isopropyle

c) variante 3 - Technique classique carbone-brome-éthanol

- polissage électrolytique en cellule 30 s dans le bain JACQUET :

78 ml acide perchlorique

120 ml H₂O

700 ml alcool éthylique

100 ml glycérine

- attaque suivant mode 1 ou 2 suivie de lavage et séchage
- vaporisation de carbone sous vide sur la réplique
- quadrillage à la lancette
- immersion 12 H de l'échantillon dans une solution de brome éthanol à 5%
- lavage, séchage, mise en place de la réplique sur la grille.

4 - ECHANTILLONS EXAMINÉS

Tous les lots principaux d'aciers ont été étudiés, les précipités ayant été extraits par une méthode ou l'autre.

4,1 - POUDRES OBTENUES PAR VOIE CHIMIQUE et ayant servi à l'exécution de films DEBYE-SCHERRER

a) aciers au silicium - lots 7-9-10

b) aciers au carbone - lots 5-17-41-45-49

c) aciers dont $\frac{Si}{C} = 2,5 = Cte$ - lots 36-37-38-39

4,2 - POUDRES OBTENUES PAR VOIE ELECTROLYTIQUE et ayant servi à l'obtention de diagrammes DEBYE-SCHERRER au diffractomètre à compteur

aciers au carbone - lots 41 à 49 et lot 28.

3,2 - MICRODIFFRACTION D'ELECTRONS

Les examens sur répliques d'extraction présentent l'avantage de permettre l'étude des précipités extraits dans la position qu'ils occupent dans la structure de l'alliage. Les techniques d'extraction font appel à une dissolution sélective de la matrice à la surface des échantillons étudiés. Les précipités restent alors emprisonnés dans un film de carbone qui sera directement observé au microscope électronique.

Les variantes suivantes de technique d'extraction ont été utilisées pour obtenir les carbures de chrome et autres précipités déposés dans l'acier brut de solidification.

a) variante 1 - Technique de HENRY et PLATEAU (60)(61)

- polissage mécanique au diamant, granulation 2 microns
- attaque électrolytique dans une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 g/l - 5 volts - 10 à 20 secondes.
- lavage et séchage
- dépôt électrolytique, sous 2 volts en cellule, de nickel à la surface de l'échantillon. Nous avons utilisé un électrolyte courant au sulfate de nickel, connu sous le nom de "bain de WATT" dont la composition est la suivante :

SO_4Ni , 7OH_2	85,5 g
$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	16,7 g
NaCl	10 g
H_2O	1000 CC

on ajoute parfois 10 g d'acide borique. H_3BO_3

- l'échantillon à la cathode est disposé parallèlement à une anode de nickel, la durée minimale d'électrolyse de une heure est nécessaire pour obtenir une mince feuille de nickel.

- arrachage mécanique de la feuille de nickel qui contient tout ou partie des précipités déchaussés de la surface de l'échantillon

- examen de la réplique de nickel au microscope optique afin de vérifier la présence des précipités

- vaporisation de carbone sous vide sur la surface de la réplique

- immersion de l'échantillon dans une solution alcoolique de brome à 5% et contrôle du décollement de la réplique.

- lavage de la réplique plusieurs fois dans l'eau bidistillée

- séchage et mise en place sur la grille porte objet du microscope

Remarque : La feuille de nickel déposée au bout d'une heure d'électrolyse n'adhère pas toujours bien sur les aciers inoxydables austénitiques au nickel. Elle s'enroule; aussi avons-nous dû, parfois, faire appel à une deuxième variante.

b) variante 2 - Technique de JACQUET et MENCARELLI (62)

- attaque électrolytique ou à l'eau régale glycinée
- lavage et séchage
- dépôt d'une couche de vernis nitrocellulosique ONERA X 1. à la surface de l'échantillon
- décollement de la réplique, vaporisation de carbone et dissolution du vernis dans l'acétate d'isopropyle

c) variante 3 - Technique classique carbone-brome-éthanol

- polissage électrolytique en cellule 30 s dans le bain JACQUET :

78 ml acide perchlorique
120 ml H₂O
700 ml alcool éthylique
100 ml glycérine

- attaque suivant mode 1 ou 2 suivie de lavage et séchage
- vaporisation de carbone sous vide sur la réplique
- quadrillage à la lancette
- immersion 12 H de l'échantillon dans une solution de brome éthanol à 5%
- lavage, séchage, mise en place de la réplique sur la grille.

4 - ECHANTILLONS EXAMINES

Tous les lots principaux d'aciers ont été étudiés, les précipités ayant été extraits par une méthode ou l'autre.

4,1 - POUDRES OBTENUES PAR VOIE CHIMIQUE et ayant servi à l'exécution de films DEBYE-SCHERRER

- a) aciers au silicium - lots 7-9-10
- b) aciers au carbone - lots 5-17-41-45-49
- c) aciers dont $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,5 = \text{Cte}$ - lots 36-37-38-39

4,2 - POUDRES OBTENUES PAR VOIE ELECTROLYTIQUE et ayant servi à l'obtention de diagrammes DEBYE-SCHERRER au diffractomètre à compteur

aciers au carbone - lots 41 à 49 et lot 28.

4,3 - PRECIPITES POUR EXAMEN EN DIFFRACTION D'ELECTRONS

- a) acier au niobium - lot 32
- b) aciers au carbone - lots 41 à 49 et lot 28

5 - RESULTATS OBTENUS

5,1 - EN DIFFRACTION DE R.X.

5,11 - SUR FILMS DEBYE-SCHERRER

- a) avec les poudres provenant d'aciers à fortes teneurs en silicium

- sept clichés ont été exécutés sur les poudres, de couleur grise, extraites des lots n°7-9 et 10.

Ces clichés comprennent :

- 4 clichés sur poudre extraite du lot n° 10 à 2,35% de Si
- 1 cliché sur poudre extraite du lot n°9 à 1,21 % de Si
- 2 clichés sur poudre extraite du lot n°7 à 0,58% de Si

Ces clichés présentent des raies communes et il y a tout lieu de penser qu'il s'agit des mêmes précipités.

Les résultats généraux sont groupés au tableau n°3

L'analyse de cette poudre en spectrofluorescence X a montré qu'elle contient du Ni, du Fe, du Cr, du Si. Le Fer et le Chrome proviendraient d'oxydes et de carbures de chrome. Le silicium et le nickel proviendraient :

- soit de silicate de nickel
- soit de siliciures de nickel

Différents silicates ont été essayés :

- de nickel $\text{Ni}_2 \text{SiO}_4$
- de manganèse $\text{Mn}_2 \text{SiO}_4$, MnSiO_3
- de fer $2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (Fe, Ca, Mn) SiO_3

aucun d'eux n'est satisfaisant.

Quant aux siliciures (voir tableau n°3) il semble que $\beta_1 \text{Ni}_3 \text{Si}$ ait ses raies les plus intenses en correspon-

dance avec la poudre extraite. Cette poudre serait surtout constituée de laitier $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2 \text{O}_3$, le carbure $\text{M}_{23} \text{C}_6$ et le siliciure $\text{Ni}_3 \text{Si}$ seraient présents en faible quantité.

Clichés de diffraction de R.X. sur poudre extraite des lots à teneur élevée en Silicium

Raies		XFeO-Cr ₂ O ₃ carte 4.0752		Cr ₂₃ C ₆ carte 9.122		β ₁ Ni ₃ Si carte 3.1043		δNi ₂ Si carte 3.0943		γNi ₅ Si ₂ carte 3.1072		εNi ₃ Si ₂ carte 3.1057		ηNiSi carte 3.1085		εNiSi ₂ carte 31.044	
d	I	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
484	ttf?	482	50											378	40		
380	ttf?	370	50											332	20		
333	f					350	20?	331				352	40				
320	tf			321	25	327	20?					335	20				
312	tf			307	25?							318	60				
296	mi	293	75									311	40			313	80
282	f											295	20			297	50
270	tf							273						284	80		
253	mi	254	100	266	50?					261	50?	271	50			259	60?
244	f			244	25	249	40			259		250	40	257	60	248	50?
242	f													244	20	246	50?
227	f			238	100?			228	100			240	20				
217	f			217	100			218				229	20				
210	i	208	50					212	60	215	70?	225	50				
206	i			205	100			206	70	210	70	213	50				
202	mi					202	100	203	60	206		207	40				
197	tf							197	100	206		204	90	203	40	204	40
192	tf	191	75					192	60	198	100	201	100	197	80	198	80
187	f			188	75			185	100	192	100	198	90	191	100	190	100
179	mi			180	100					178	50	186	50	189	60		
171	ttf	172	50	177	50	175	70	170	70	173	50	175	80	175	80	175	60?
164	f			168	25?							173	20	170	20		
161	mi	161	75	160	50							165	20	165	60	164	50
153	f	154	25			157	20			158	50			161	60	163	90
148	mi	149	75									157	50	153	20	151	20?
143	mi	144	25			143	50									149	50
127	mi			125	125	124	80	137	100?	126	50	135	50?	139	60	135	80?
119	f	121	25	119	75	116	70	126	70	122	50	128	60	125	80	128	40?
108	mi	108	50			106	40	121	60	122	50	122	60	120	80	121	50
101	h					101	80	109	100	141	90	108	50	109	60	110	100
								102	70	103	90	103	90	101	80	104	80

Légende : ti = très intense f = faible
 i = intense tf = très faible
 mi = moyennement intense tt = très très faible

Les distances interréticulaires obtenues ont été comparées à celles des cartes cristallographiques du FINK INORGANIC INDEX TO THE POWDER DIFFRACTION(S) ou cartes A.S.T.M. et représentant des combinaisons du Si, C, Cr, Ni, O, Fe,

Tableau n° 3

La figure n°3, ci-dessous, représente l'un des meilleurs clichés obtenus sur une poudre du lot n°9, à 1,21% de silicium, avec le rayonnement du $\text{Co K}\alpha_1$.

Acier lot 9 Si=1,21%
 Attaque HCl-HNO_3 décantation dans l'alcool
 Chambre DEBYE-SCHERRER $\varnothing 76,9 \text{ mm}$ $\lambda \text{K}\alpha_1 \text{ Co}$
 C=0,3746 Filtre Fe 36 kV. 6 mA pose 5h30'

Figure n°3

b) avec les poudres provenant d'aciers à teneur variable en carbone

Les essais ont concerné les lots d'aciers n°5- 41-45-17 et 49, c'est-à-dire les teneurs en carbone suivantes : 0,10 - 0,09 - 0,29 - 0,34 - 0,52. Les résultats sont groupés au tableau n°4. La figure n°4 présente un exemple de cliché obtenu sur l'acier du lot 49.

Acier lot 49. C=0,53%
 Attaque HCl-HNO_3 décantation dans l'alcool
 Chambre DEBYE-SCHERRER $\varnothing 76,5 \text{ mm}$ $\lambda \text{K}\alpha_1 \text{ Co}$
 C=0,3746. Filtre Fe 36 kV 6 mA pose 3h.

Figure n°4

Les diagrammes et leurs reproductions ne sont pas très bons, compte-tenu du voile de fond dû au phénomène de fluorescence. En outre, il reste dans les poudres une quantité importante de corps parasites dont les oxydes ($\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$) qui gênent l'identification des carbures; c'est surtout le cas de la poudre obtenue avec le lot 41 à bas carbone.

Du point de vue des carbures nous avons trouvé :

Tableau n° 4.

Clichés de diffraction de R.X. sur poudre ou aiguille extraite des lots à teneur variable en carbone.

Cr ₂₃ C ₆ carte 9.122		M ₂₃ C ₆ carte 11.545		Cr ₇ C ₃ carte 11.550		M ₇ C ₃ carte 3.0475		Fe ₈ carte 50717		Lot 41 C=0,08%		lot 45 C=0,29%		lot 17 C=0,34%		lot 17 C=0,34		lot 49 C=0,53	
d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
376	?									483	tf							425	tf
321	25									431	tf	434	tf	433	tf			379	tf
307	25									384	tf	384	tf	410	tf			338	tf
										335	tf	342	tf						
										315	tf	319	tf					299	tf
										299	tf								
										279	tf								
266	50	267	20	268	20	265	60			266	mi	264	tf					264	tf
244	25									250	i	252	tf					250	tf
238	100	238	50	235	20	238	80			238	tf	237	tf					234	tf
				228	70									229	mi	238	f		
				222	50											228	mi	223	f
217	100	217	60	214	50	215	100			216	tf	216	tf	216	tf	217	tf	212	tf
				212	70	212	100									212	f	212	tf
								208	100			209	mi			208	fi	208	f
205	100	205	100	204	100	204	100			205	tf	203	i			204	mi		
				202	50													200	i
				196	70	196	80			198	tf			198	f	198	tf	194	tf
188	75	188	70	190	50	190	60			188	tf	187	f	189	f	188	tf		
						186	100											184	f
						185	80												
180	100	180	70	184	60			180	80	180	tf	180	f	180	i	180	i		
				181	70														
177	50	177	50	178	50	178	60			177	tf	177	tf			176	tf	177	f
				175	70									175	tf			173	tf
				171	60	171	60											166	tf
168	25	165	20							169	tf								
162	25	162	30	162	60							162	f						
160	50	160	40							160	f	160	f					155	tf
				151	50	151	60			153	tf								
149	25											149	tf						
148	25									147	f	148	tf						
				144	70	144	80												
138	25													140	mi				
134	25					136	40			134	tf			134	tf				

suite .TSVP

Tableau 4 (suite)

Clichés de diffraction de R.X. sur poudre ou aiguille extraite des lots à teneur variable en carbone (suite du tableau n° 4)

Cr ₂ 3C ₆ carte 9-122	M ₂ 3C ₆ carte 11-545		Cr ₇ C ₃ carte 11-580		M ₇ C ₃ carte 30-975		FeX carte 30-717		lot 41 C=0,08%		lot 45 C=0,29%		lot 17 C=0,34%		lot 17 C=0,34%		lot 49 C=0,53	
	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
	133	50	135	80	135	60					132	ff						
	129	75	133	50							120,5	ff						
			128	60														
			127	30	126	60	127	50					127	i	127	ff	127	ff
			126	70							125	ff	125	ff	125	ff	124	ff
			124	20														
			122	60	122	80					122	ff	122	ff	122	ff		
			121	80	121	100												
	119	75	119	50	118	100							119	ff	119	ff	121	ff
			118	100	117	100					118	ff	118	ff	118	ff	120	ff
	117	75	117	100	117	100					114	ff	116	ff	117	ff	117	ff
											108	mi						
							108	80			108	ff	108	i	108	ff	107	ff
							103,7	50			104	ff	104	mi	104	ff	105	ff
											98	ff					98	ff
											96	ff					95	ff

- pour les lots 5-41 et 45 $M_{23}C_6$
- pour les lots 17 et 49 $M_{23}C_6 + M_7C_3$

ce dernier carbure étant en proportion très importante dans le lot 49, à 0,53% de C. Ainsi le passage du carbure $M_{23}C_6$ au carbure M_7C_3 se ferait pour $C \approx 0,50\%$, point que nous vérifierons par diffraction d'électrons. Nous n'avons pas trouvé le carbure M_3C_2 dont la réflexion la plus intense a lieu pour 230 pm de distance interréticulaire.

- c) avec les poudres extraites des aciers 25-20 à teneur en carbone variable mais à rapport $\frac{Si}{C} = 2,5 = Cte$

Nous avons trouvé, au chapitre II traitant de la fissuration, qu'un rapport $\frac{Si}{C} = 2,5$ entre les teneurs en carbone et silicium diminue la sensibilité à la fissuration. Pensant à la formation de carbure de silicium Si C nous avons tenu à vérifier cette hypothèse par diffraction de rayons X sur des précipités extraits des lots d'acier 36-37-38-39.

Le cliché obtenu sur le lot 38 est présenté à la

Acier lot 38 $\frac{Si}{C} = 2,34$ décantation dans l'alcool
 Attaque eau régale
 Chambre DEBYE-SCHERRER $\varnothing 114,6mm$ $\lambda K\alpha, Cu = 154,18 pm$
 Filtre Ni pose 3h.

Figure n°5

Les résultats groupés des dépouillements de clichés sont indiqués au tableau n°5.

Nous avons trouvé :

- pour le lot 37 : une grande abondance d'oxyde $FeO - Cr_2O_3$ et des traces de carbure $M_{23}C_6$.
- pour les lots 38 et 39 : la poudre est principalement constituée de carbure $M_{23}C_6$, avec peut-être trace de M_7C_3 pour le dernier lot. Les oxydes sont très peu abondants.
- pour le lot 36 : la poudre est surtout constituée de carbure M_7C_3 .

Tableau n° 5

lot 37 $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,08$		lot 38 $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,34$		lot 39 $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,39$		lot 36 $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,50$		FeO.Cr ₂ O ₃ carte 40752		Cr ₂₃ C ₆ carte 9-122		M ₂₃ C ₆ carte 11545		Cr ₇ C ₃ carte 11550		M ₇ C ₃ carte 30975	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁	d	I/I ₁
484	mi							482	50								
376	f									376							
322	f									321	25						
295	mi							293	75								
						271	Hf							268	20	270	60
		266	Hf	268	Hf					266	50	267	20				
254	hi	252	f	253	f	252	Hf	254	100								
244	f									244	25						
		236	i	237	f	236	Hf			238	100	238	50	235	20	238	80
						227	mi							228	70		
						219	Hf							222	50		
		216	i	217	f					217	100	217	60				
						215	Hf							214	50		
						210	mi							212	70	212	100
210	i	207	i	208	hi			208	50								
						206	i							204	100	204	100
		203	hi	204	hi					205	100	205	100				
						202	Hf							202	50	196	80
		187	mi	187	f					188	75	188	70				
						183	Hf							184	60	185	80
180	Hf	179	mi	180	i	179	Hf			180	100	180	70	181	70	178	60
		176	hi							177	50	177	50				
						174	mi							175	70		
172	mi	171	Hf	170,4	f			172	50								
168	Hf	166,5	Hf							168	25	168	20				
162	i	161	Hf	162	Hf	160	f	161	75	162	25	163	30	162	60		
		159	f	159,5	Hf					160	50	160	40				
149	hi					149	Hf	149	75	149	25			151	50	151	60
		147	Hf	148	f					148	25						
						145	Hf							144	70	144	80
						136	Hf							135	80	136	40
						133	Hf							133	50	135	60
128	f	133	Hf	133	Hf					133	50	133	35				
		129	Hf					128	50	129	75	129	30				
		127	mi	127	mi					129	75						
125	Hf	125	i	125	mi					125	125	125	80				
						124	Hf							126	70	126	60
122	Hf	123	mi	123	f	122	Hf			123	100	123	75	122	60	122	80
121	Hf					120	mi	121	25	122	25			121	80	121	100
				119	f					119	75	119	40				
		118	f			118	mi			118	75			118,8	100	118	100
		117	f	117	f	116	mi			117	75	117	40	117	100	117	100
				108,6	f					109	75	109	75				
110	mi			106,7	f			111	50	106	50	107	50				
105	mi			104	f												
97	i							97	50	98	30	98	30				
96	f									96	30	96	30				
93	mi									93	40	93	40				

Il semble ainsi que les résultats des paragraphes a et b sont confirmés, à savoir qu'il y a surtout des oxydes pour les bas carbone et silicium, et que le passage du carbure $M_{23}C_6$ au carbure M_7C_3 a lieu vers 0,50% de carbone en poids dans l'acier.

Les cartes cristallographiques ASTM des carbures de silicium SiC , αSiC , αSiC_I , αSiC_{II} , αSiC_{III} , αSiC_{IV}

et βSiC ont été essayées sans succès. Il n'y a pas de correspondance avec les résultats obtenus et nous pensons que ce dernier carbure n'apparaît pas, son enthalpie libre de formation étant bien trop élevée.

5,12 - AU DIFFRACTOMETRE A COMPTEUR

La suite des diagrammes DEBYE-SCHERRER enregistrés sur les lots d'aciers 28 et 41 à 49 à teneur continuellement croissante en carbone est présentée aux figures ci-jointes n° 6 à 15; par ordre croissant de titre en carbone.

Nous avons balayé à l'aide d'un diffractomètre à compteur SIEMENS Kristalloflex IV les angles de réflexion 2θ de 25° à 155° et conservé pour les figures ci-jointes la zone la plus intéressante de 56° à 84° .

Le dépouillement du diagramme de diffraction obtenu sur le lot 41 (C= 0,085%) est rendu très difficile par les inclusions complexes et abondantes extraites avec les carbures.

On notera cependant à la figure n°7 l'existence des pics dûs aux réflexions les plus intenses du carbure $M_{23}C_6$. La hauteur de ces pics croît régulièrement jusqu'au lot n°48 (C= 0,41%) puis décroît pour les teneurs en carbone plus élevées.

Jusqu'au lot n°47 (C= 0,38%) compris seul le carbure $M_{23}C_6$ est décelé. A partir du lot 48 les réflexions les plus intenses du carbure M_7C_3 sont décelées en plus des raies $M_{23}C_6$ précédentes. Puis le carbure M_7C_3 est d'autant plus abondant que la teneur en carbone est élevée, pour quasiment remplacer le carbure $M_{23}C_6$ pour $C \gg 0,65\%$.

ACIER LOT 41

C = 0,085%

λK_{α} Cr

M23C6 (422-600)

M23C6 (531)

M23C6 (511)

M23C6 (422)

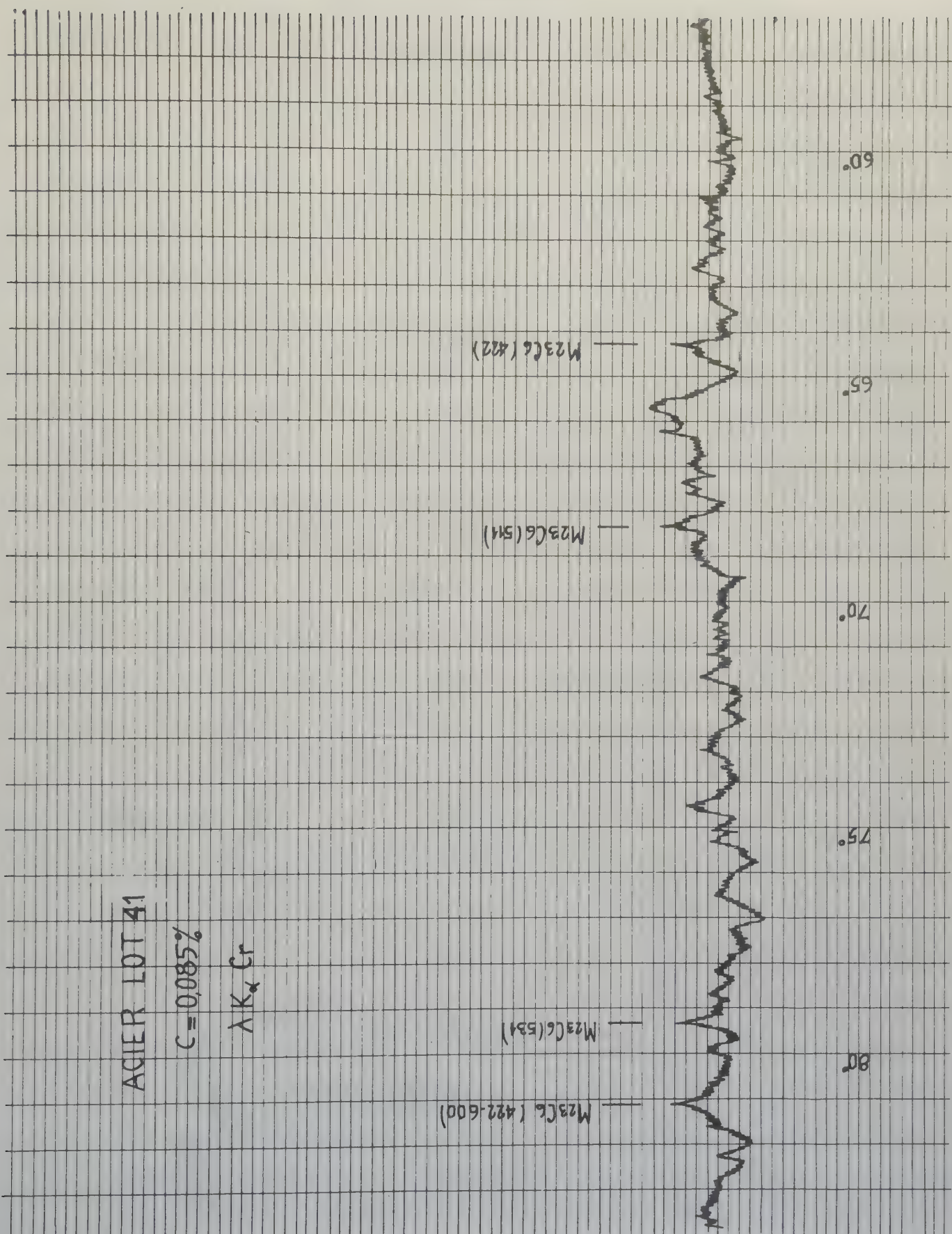
80°

75°

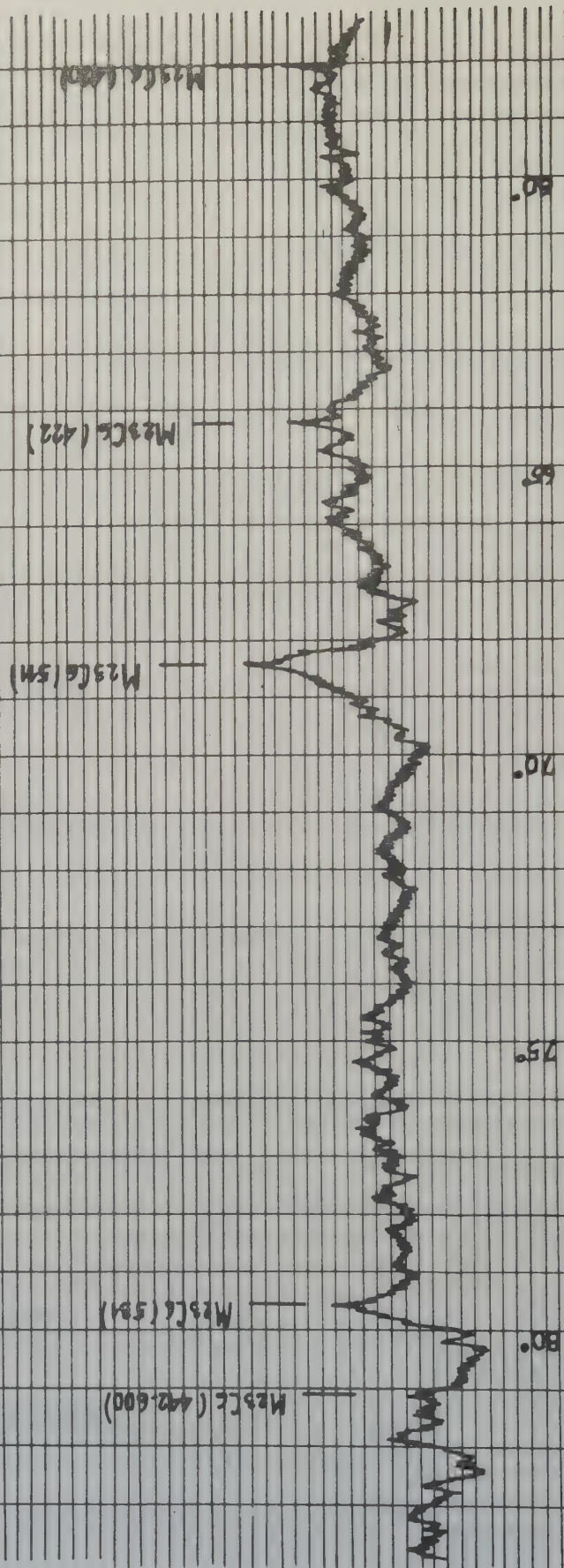
70°

65°

60°



ACIER LOT 42

 $C = 0,154$ $\lambda K_r C_r$ 

203
FIG. N° 8.

ACIER LOT 43

C = 0,20

$\lambda K_{\alpha} Cr$

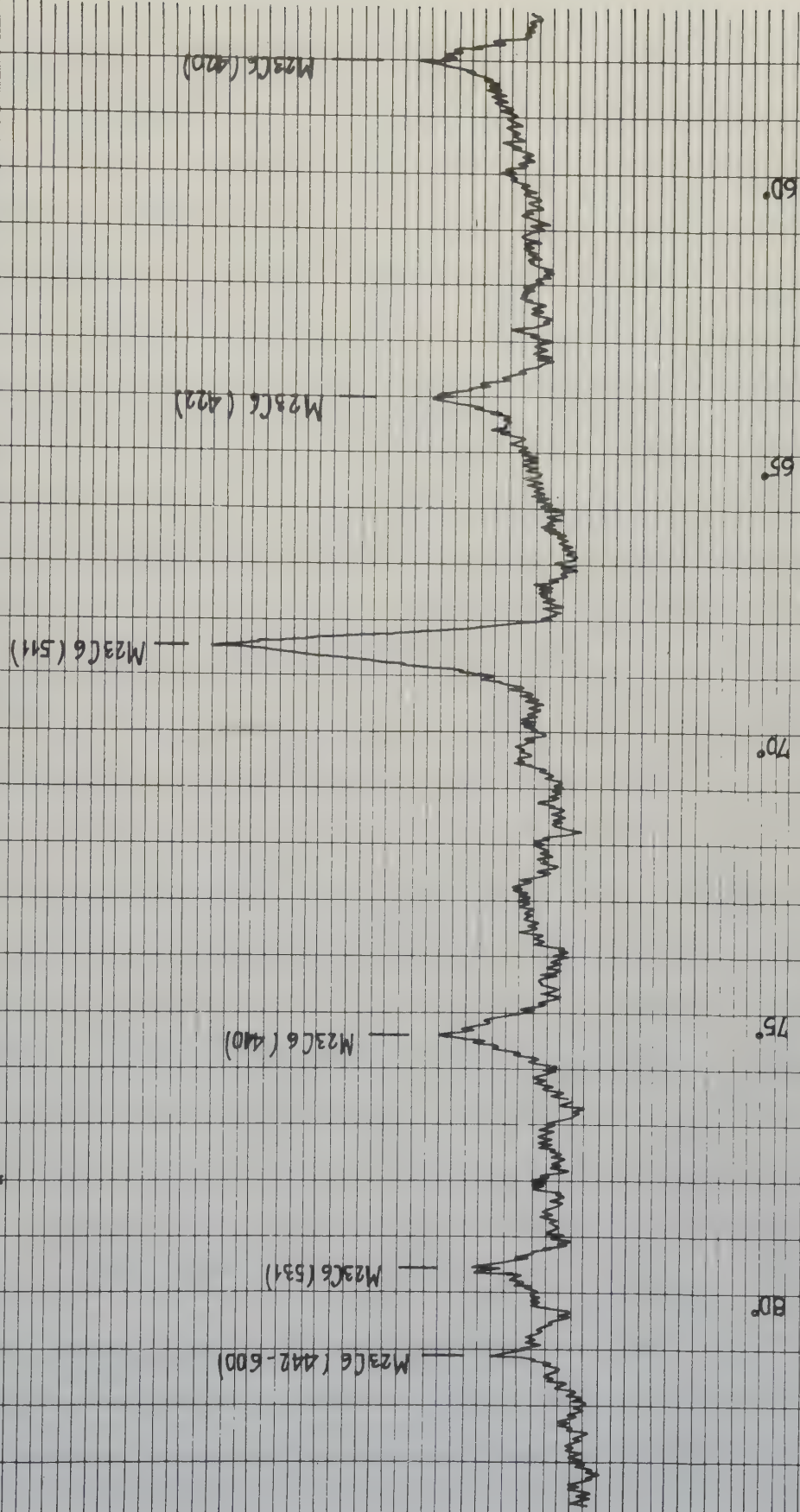
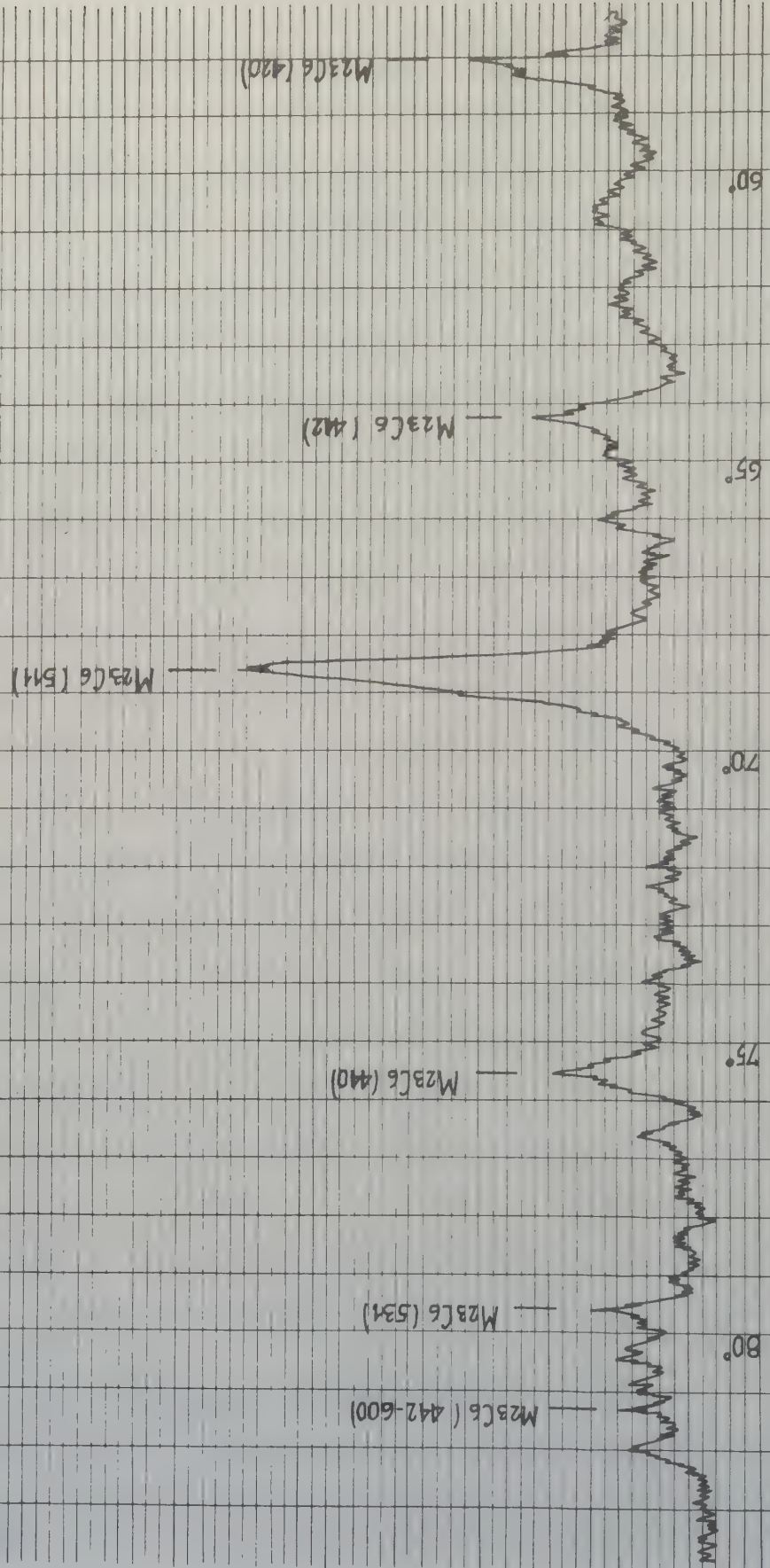


FIG. N° 9.

ACIER LOT 4A

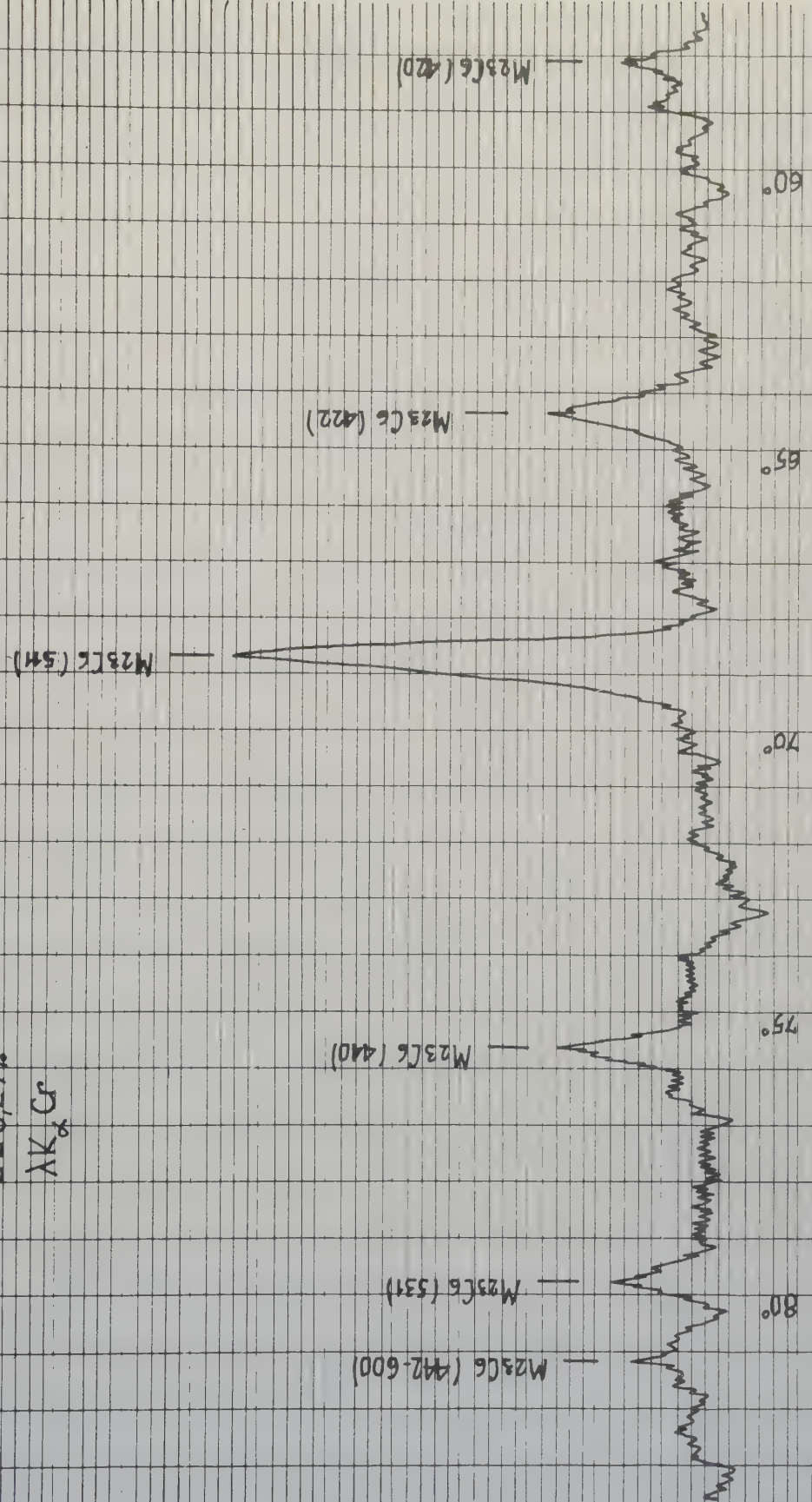
C = 0,26%

 $\lambda K_{\alpha} \text{Cr}$ 

ACIER LOT 45

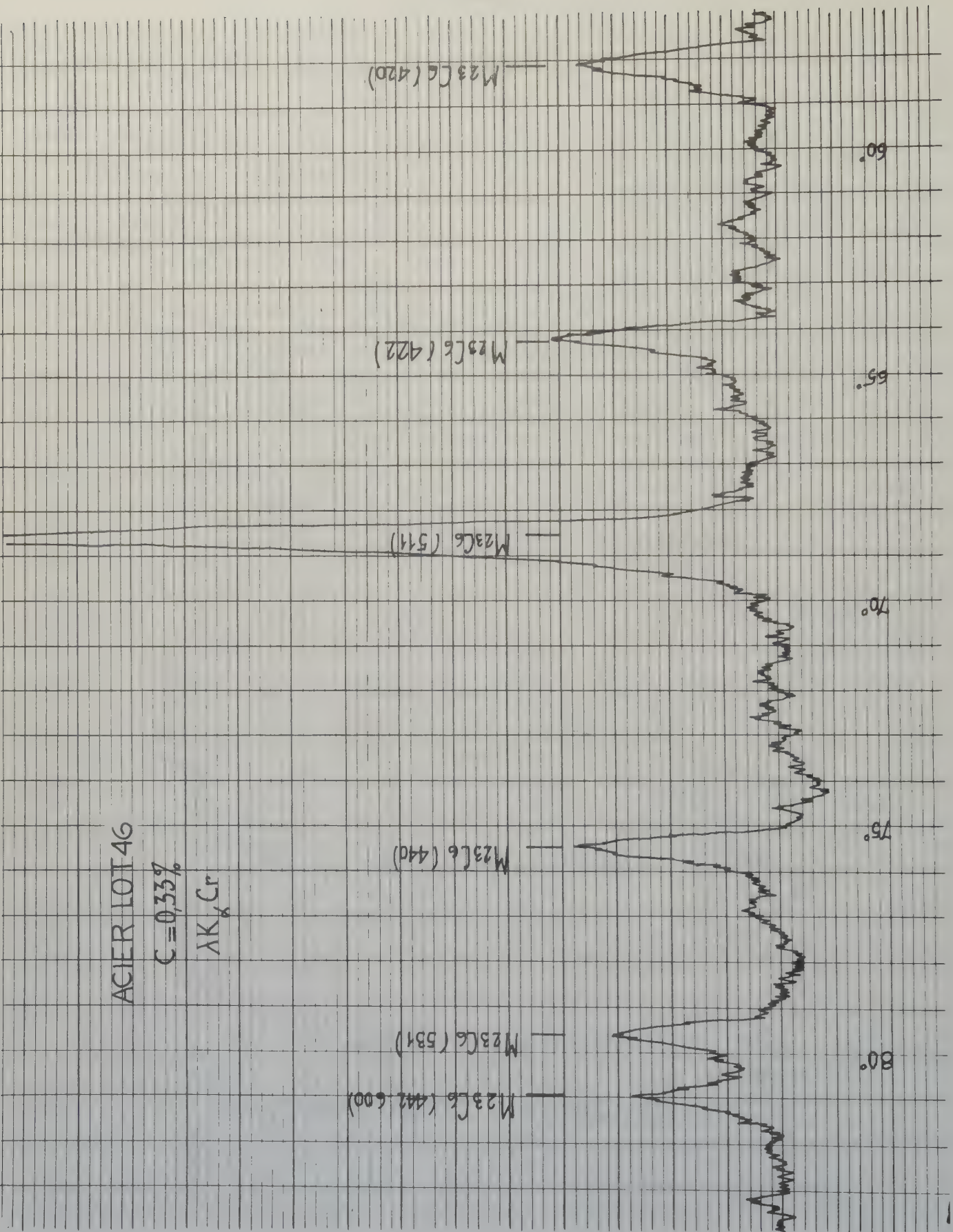
C = 0.29%

$\lambda K_{\alpha} Cr$



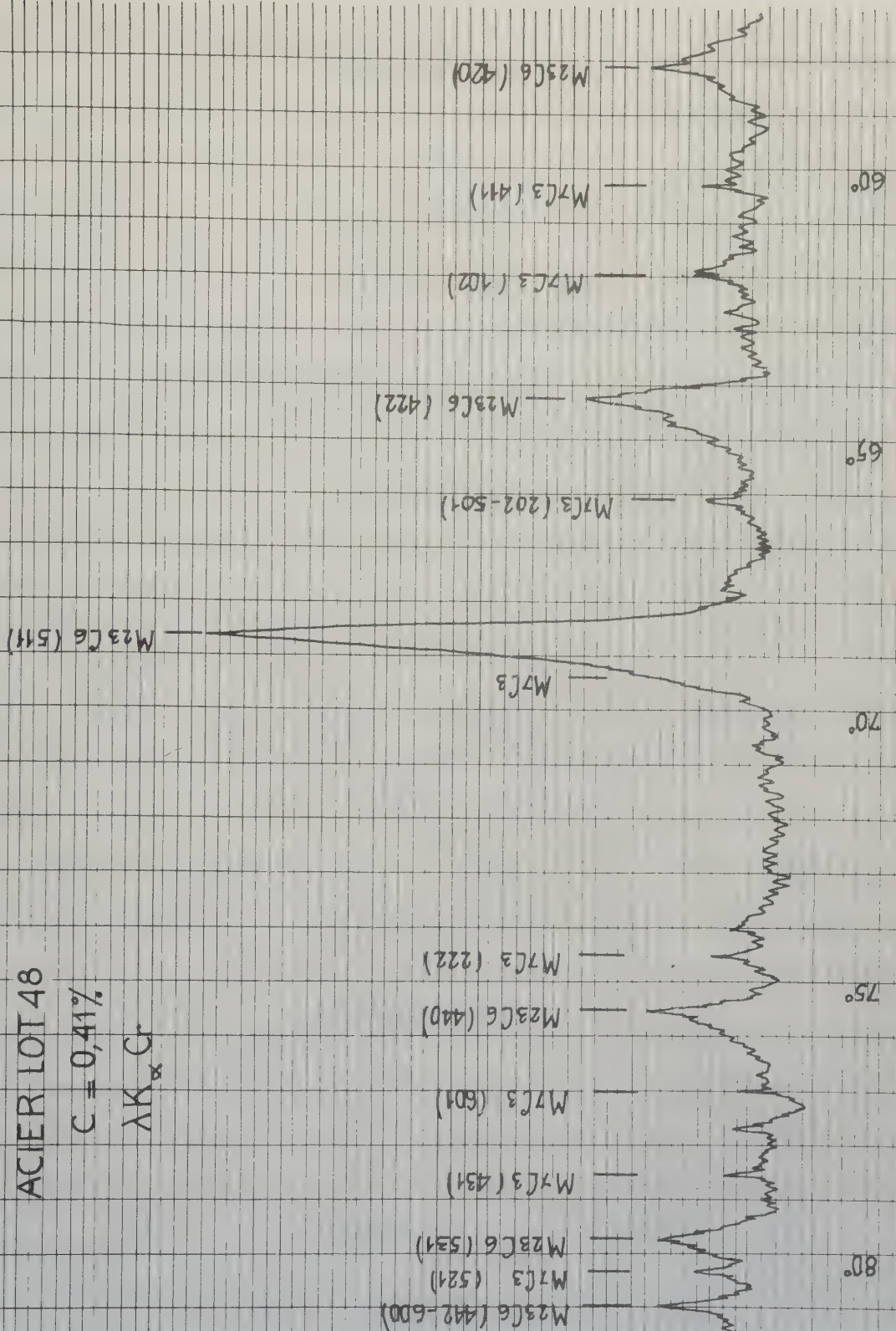
ACIER LOT 46

C = 0,33%

 $\lambda K_{\alpha} Cr$ 

ACIER LOT 48

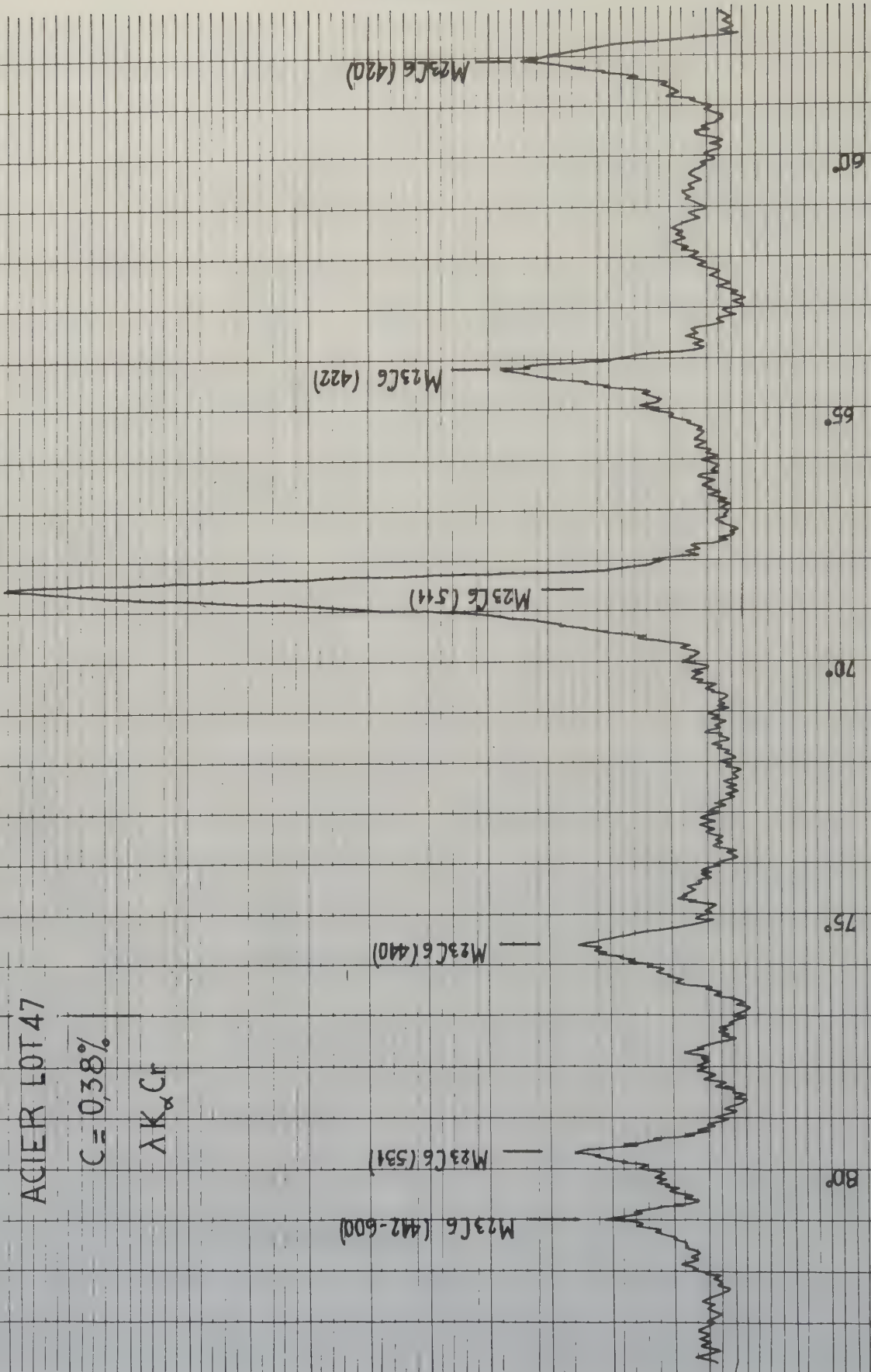
C = 0,41%

 $\lambda K_{\alpha} Cr$ 

ACIER LOT 47

C = 0,38%

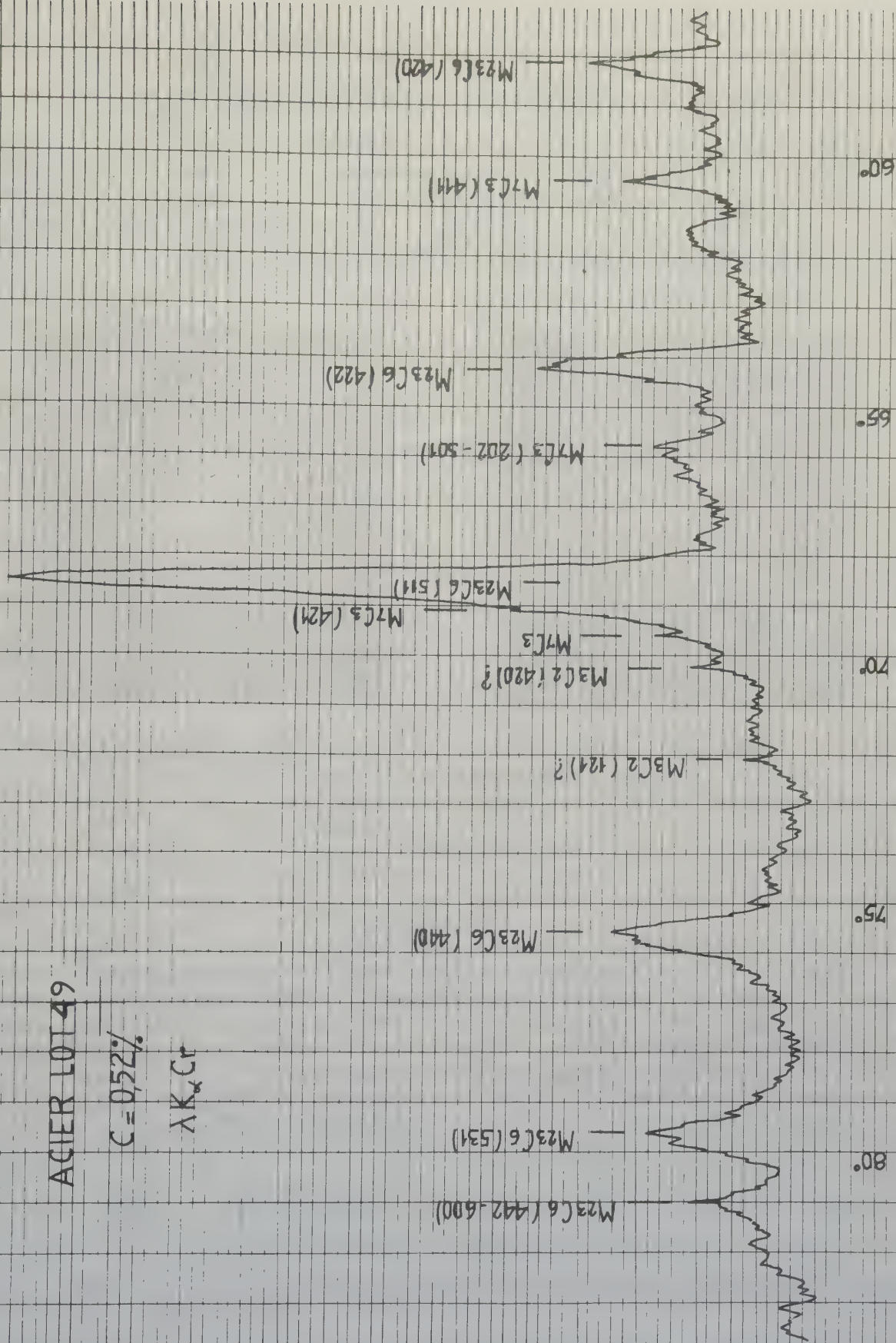
$\lambda K_{\alpha}Cr$



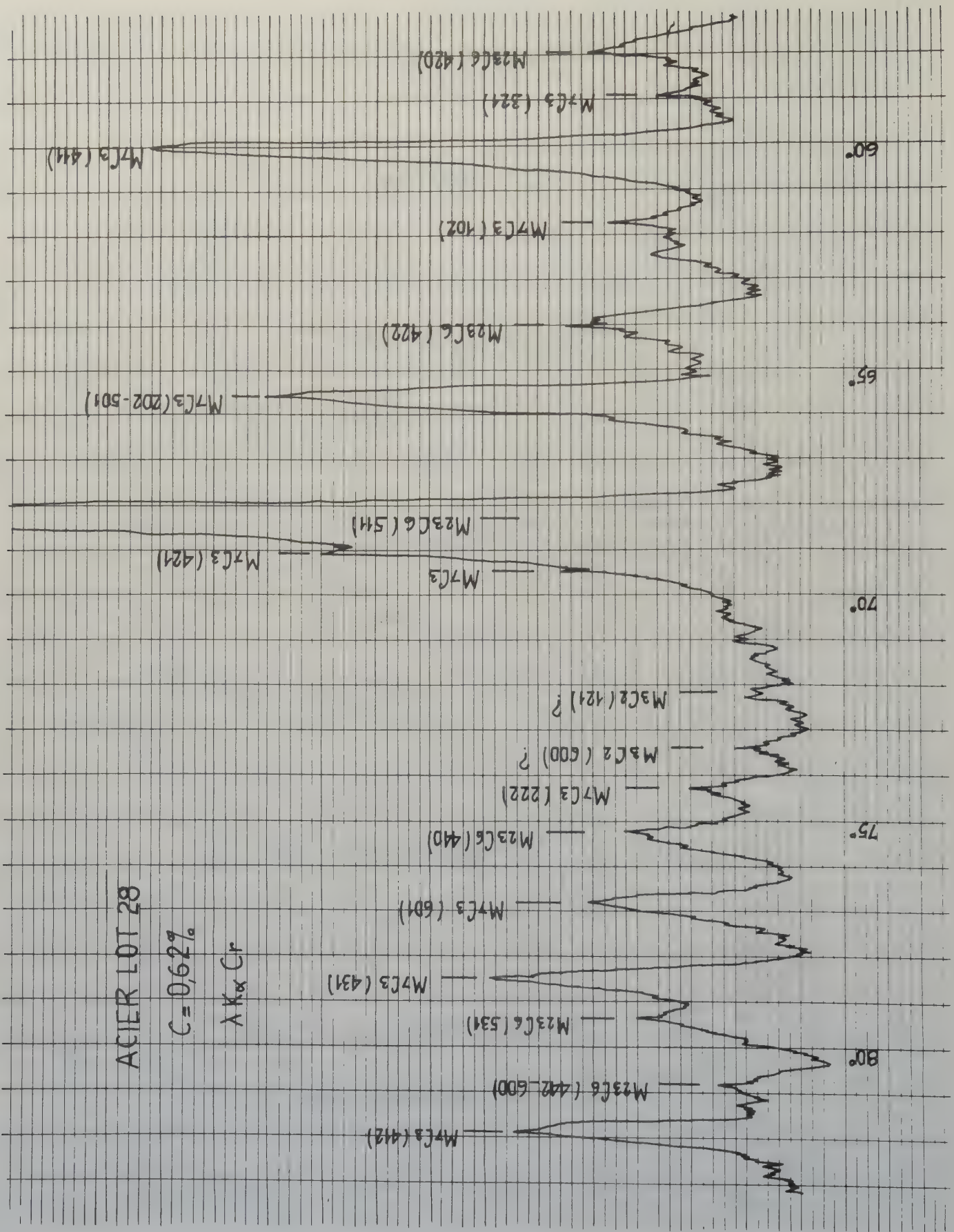
ACIER LOT 49

C = 0,52%

$\lambda K_{\alpha} Cr$



210
FIG. N° 15

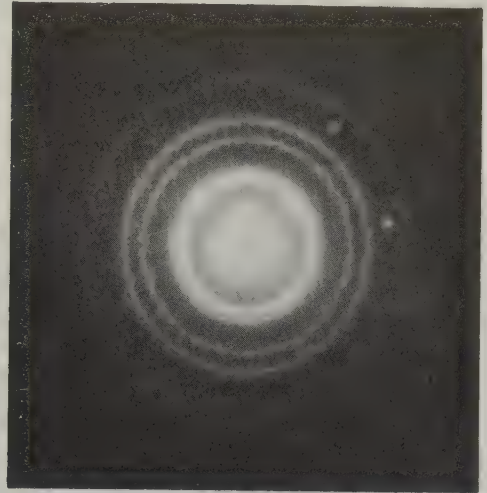
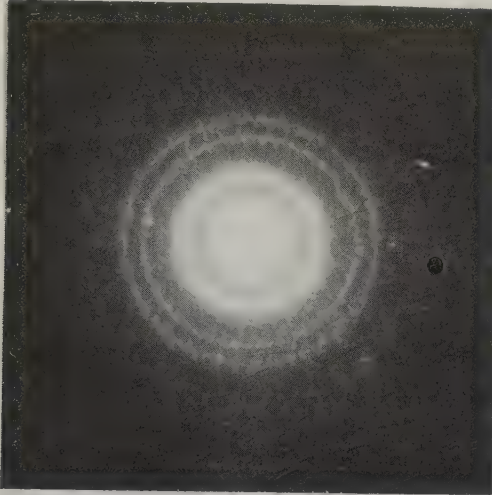


5,2 - MICRODIFFRACTION ELECTRONIQUE

5,21 - SUR PRECIPITES EXTRAITS D'ACIER A FORTE TENEUR EN NIOBIUM

Une série de clichés de microdiffraction d'électrons a été exécutée sur des extractions de précipités du lot n°31 par la technique de JACQUET et MENCARELLI (62) que nous avons intitulée variante 2.

Deux exemples des clichés obtenus sont présentés à la figure n°16



Lot 31 Nb=1,46% 80kV.10mA Lot 31 Nb=1,46% 80kV.10mA
Microdiffraction électronique sur NbC.

Figure n°16

Les clichés obtenus ne sont pas monocristallins car les conditions d'attaque n'ont pu permettre l'extraction correcte des lamelles de l'eutectique ségrégué. Cependant nous avons pu, après étalonnage du palladium, calculer la constante de la chambre de diffraction et déterminer un centre sur chaque plaque. Il a alors été aisé, sur un ensemble de six diagrammes, de remonter par les distances R des différentes taches au centre des clichés au calcul des distances interréticulaires. Nous avons obtenu un bon accord avec les cartes n° 10-181 et 2-1031 du carbure de niobium et de columbium NbC ou CbC. Ainsi, les résultats de microdiffraction électronique viennent confirmer ceux de diffraction de R.X.

5,22 - SUR PRECIPITES EXTRAITS D'ACIERS A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

Nous avons, de manière systématique, préparé des extractions de précipités de tous les lots d'aciers étudiés afin d'analyser la nature, la répartition, la morphologie des carbures de chrome, en fonction du titre en carbone de l'acier.

La suite des figures n° 17 à 34 présentées aux planches suivantes représente quelques micrographies électroniques et quelques diagrammes de microdiffraction d'électrons parmi les plus représentatifs.

L'indexation des clichés a été faite à l'aide d'une mire directement graduée en distances interreticulaires sur laquelle on projetait :

- le cliché de l'or
- et
- le diagramme de diffraction des précipités pris dans les mêmes conditions.

On s'est attaché, si possible, à identifier le plan de coupe du réseau réciproque correspondant à chaque cliché en utilisant les coupes principales des réseaux réciproques des systèmes cc, cfc, hc, indiquées par HIRSCH, NICHOLSON, PASHLEY et WHELAN (63).

ETUDE DES CLICHES

a) figure n° 17 : les lots d'aciers n°41-42 et 43 présentent de nombreuses inclusions sphériques noires, trop épaisses en général pour diffracter par transmission, et quelques gros carbures "ptéridophytomorphes", tels que celui de la figure n°17, situés aux joints des cristaux. Ces carbures d'aspect esthétique certain, sont du $M_{23}C_6$ fréquemment orienté suivant le plan (110).

b) figure n° 18.

Elle représente un diagramme de diffraction obtenu sur carbure analogue avec une tension d'accélération de 80 kV. Cette tension sera conservée pour tous les clichés étudiés. La suite des distances interreticulaires obtenues est donnée au tableau suivant.

Cette suite est en bon accord avec la suite des distances interreticulaire du carbure $M_{23}C_6$ donnée par la carte ASTM n°9-122. La répartition des taches semble correspondre à une coupe (110) du système cubique centré.

d pm	Cr ₂₃ C ₆ carte 9-122	
	d	hkl
320	321	311
310	307	222
265	266	400
245	244	331
205	205	511
190	188	440
177	177	600
160	160	622
150	149	711
131	133	800
128	129	644
123	123	555



Fig. n° 17 $q = 10.000$ $M_{23}C_6$
Acier lot 41 $C = 0,85\%$
carbure de forme "Chinese Script"



Fig. n° 18 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$ (110)
Acier lot 42 $C = 0,15\%$



Fig. n° 19 $q = 10.000$ $M_{23}C_6$
Acier lot 44 $C = 0,26\%$

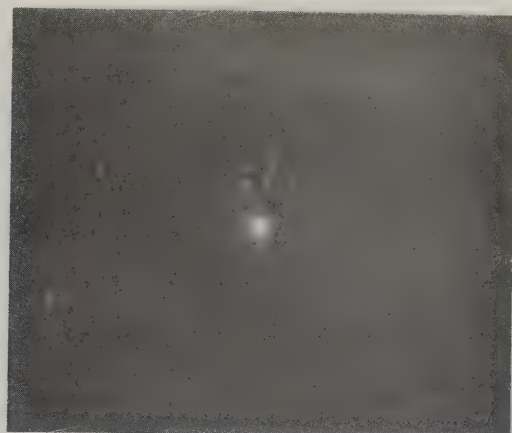


Fig. n° 20 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$ (310)
Acier lot 44 $C = 0,26\%$

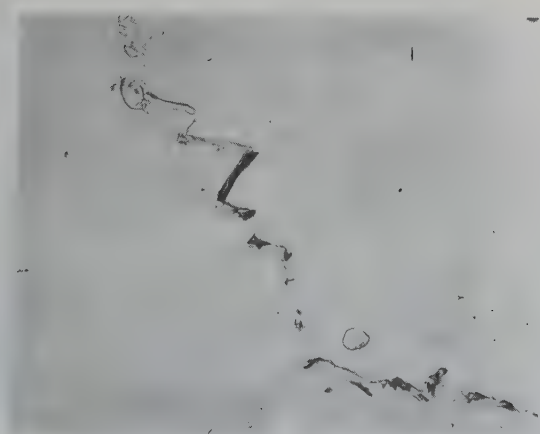


Fig. n° 21 $q = 4000$ $M_{23}C_6$
Acier lot 45 $C = 0,29\%$



Fig. n° 22 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$ (310)
Acier lot 45 $C = 0,29\%$

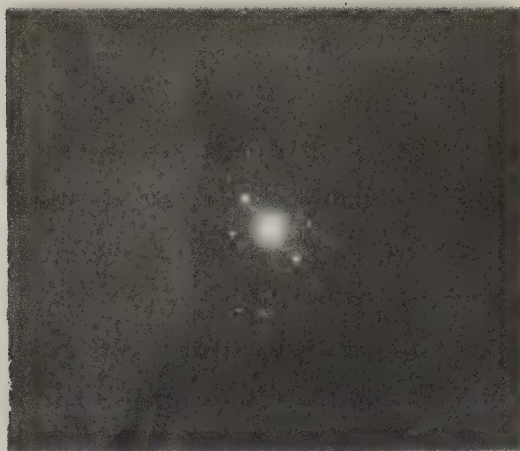


Fig. n° 23 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$ (123)
Acier lot 46 C = 0,33%

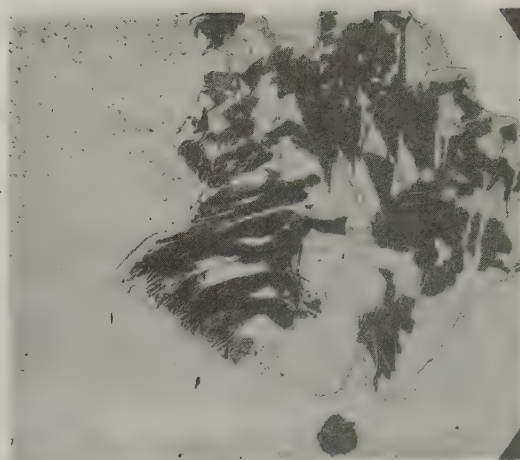


Fig. n° 24 $g = 10.000$ $M_{23}C_6$
Acier lot 47 C = 0,38% eutectique

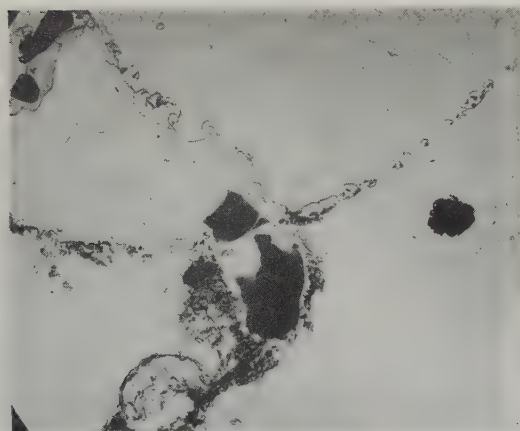


Fig. n° 25 $g = 10.000$ $M_{23}C_6$
Acier lot 47 C = 0,38% micro-eutectique



Fig n° 26 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$
Acier lot 47 C = 0,38% cliché DEBYE. SCHERZER



Fig n° 27 $g = 10.000$ M_7C_3 (0001)
Acier lot 49 C = 0,53%

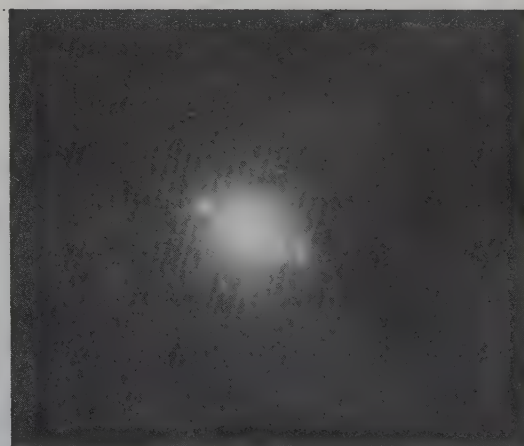


Fig n° 28 80kV. 10mA. M_7C_3 (0001)
Acier lot 49 C = 0,53%



Fig n° 29 $g = 20.000$ $M_{23}C_6$
Acier lot 49 $C = 0,53\%$

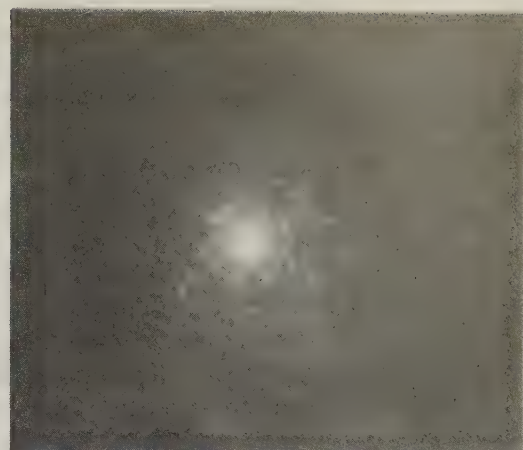


Fig n° 30 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$
Acier lot 49 $C = 0,53\%$

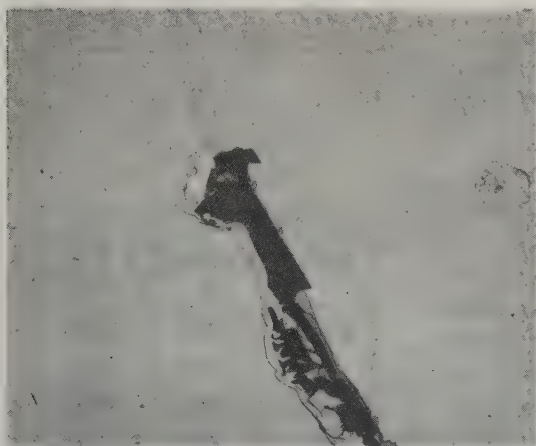


Fig n° 31 $g = 10.000$ $M_{23}C_6$ (310)
Acier lot 49 $C = 0,53\%$

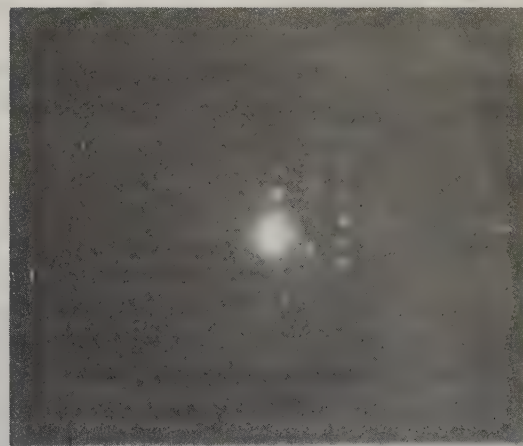


Fig n° 32 80kV. 10mA. $M_{23}C_6$ (310)
Acier lot 49 $C = 0,53\%$

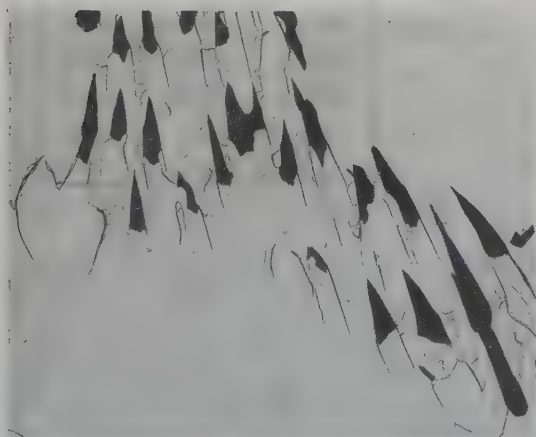


Fig n° 33 $g = 10.000$ M_7C_3
Acier lot 28 $C = 0,63\%$

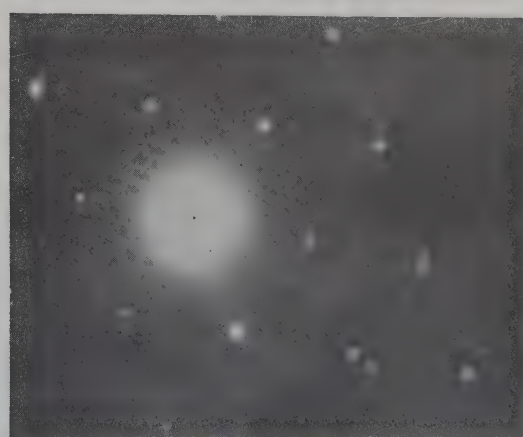


Fig n° 34 80kV. 10mA. M_7C_3 (0001)
Acier lot 28 $C = 0,63\%$

c) Figures 19 et 20.

Elles représentent un joint interbasaltique rempli d'eutectique lamellaire carbure-austénite. Le cliché de diffraction correspondant (voir figure n°20) pris au droit d'une grosse lamelle eutectique, est typique d'un monocristal. La suite des distances interréticulaires obtenues est donnée au tableau ci-dessous. Elle est en parfait accord avec la carte ASTM n°9-122 du carbure Cr_{23}C_6 .

En comparant aux coupes des réseaux réciproques on constate un excellent accord avec la coupe (310) du système cubique à faces centrées.

Ainsi l'eutectique serait du type $(\gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6)$ avec orientation (310)

d pm	Cr_{23}C_6 carte 9122	
	d	hkl
530	532	200
320	321	311
266	266	400
244	244	331
180	180	531
177	177	600
168	168	620
160	160	622
146	148	640
139	138	553
133	133	800
122	122	622

d) Figures 21 et 22

Ces figures représentant encore un joint intergranulaire avec trace d'eutectique lamellaire. La suite des distances interréticulaires et la comparaison du cliché de microdiffraction avec les principales coupes du réseau réciproque du système cfc confirment bien encore qu'il s'agit d'un eutectique $(\gamma + \text{M}_{23}\text{C}_6)$ et que les lamelles de carbure ont l'orientation (310).

d pm	Cr_{23}C_6 carte 9122	
	d	hkl
>500	532	200
321	321	311
265	266	400
244	244	331
180	180	531
177	177	600
168	168	620
160	160	622
145	148	640
138	138	553
133	133	800
123	123	555

e) la figure n°23

est un magnifique cliché monocristallin obtenu sur une lamelle d'eutectique intergranulaire. La suite des distances interréticulaires obtenue ainsi que la comparaison avec les principales coupes des réseaux réciproques du système cfc permettent de conclure à une lamelle de carbure $M_{23}C_6$ orientée suivant le plan (123).

d_{pm}	$Cr_{23}C_6$ carte 9122	
	d	hkl
612	614	111
307	307	222
244	244	331
238	238	420
215	217	422
204	205	511
177	177	600
168	168	620
150	149	551
148	148	640
138	138	553
123	123	555
119	119	840
117	117	753

f) Figure n°24

Cette micrographie représente un gros ilot eutectique de carbure $M_{23}C_6$ et d'austénite.

g) Figures n°25 et 26

Ces clichés sont, comme le précédent, relatifs à un joint intergranulaire rempli d'une précipitation microeutectique. La figure n°26 représente le cliché de diffraction d'électrons du type cliché de poudre DEBYE-SCHERRER obtenu. Les anneaux et leur intensité sont en très bon accord avec les indications de la carte ASTM du carbure $Cr_{23}C_6$. Ainsi pour 0,38% de carbone dans l'acier 25% Cr- 20% Ni l'eutectique responsable de la fissuration des soudures ne contient pas encore le carbure Cr_7C_3 .

d_{pm}	$Cr_{23}C_6$ carte 9122	
	d	I/I_1
380	376	?
308	307	25
265	266	50
238 i	238	100
216 i	217	100
205 i	205	100
188 mi	188	75
180 mi	180	100
160	160	50
149	149	25
133	133	50
129 i	129	75
125 i	125	125
122	122	25

h) Figures 27 et 28

Ce cliché semble constitué par la superposition de deux parties d'un même monocristal qui se sont déchirées au cours des manipulations puis décalées.

Il s'agit d'un monocristal à symétrie sénnaire dont la suite des distances interréticulaires observées peut être en accord soit avec la carte ASTM n°11-550 du carbure Cr_7C_3 , soit avec la

carte n° 40752 du laitier de chrome $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$. S'il

s'agit du Cr_7C_3 il est orienté

(0001) car c'est un cristal

hexagonal. S'il s'agit du

$\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ il est orienté (111)

car c'est un cristal cfc.

d pm.	Cr_7C_3 carte 11550	$\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ carte 40752
300	301	293
171	171	172
149	151	149
112		111
100		97
85		86
82		

Nous pensons plutôt à du carbure Cr_7C_3 parce que ni les micrographies, ni les radiogrammes de RX effectués précédemment n'indiquent d'inclusions abondantes de $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$ pour les aciers 25-20 à teneur élevée en carbone. D'autre part, l'ilôt est entouré d'un bourrelet, comme tous les carbures examinés. Au cours de l'attaque électrolytique, la zone périphérique, probablement appauvrie en chrome, a subi une attaque préférentielle.

i) Figures 29 et 30

Il s'agit ici d'un très gros ilôt eutectique lamellaire interdendritique dont le cliché de microdiffraction d'électrons n'est pas parfaitement monocristallin par suite de la superposition des lamelles eutectiques de carbure M_{23}C_6 couchées les unes sur les autres.

La suite des distances interréticulaires observées est en excellente correspondance avec la carte ASTM n° 9-122 du carbure M_{23}C_6 .

Figures 29 et 30
Tableau

d pm	I	Cr ₂₃ C ₆ carte 9.122		
		d	1/I ₁	hkl
375		376	?	220
321		321	25	311
267	htf	266	50	400
244		244	25	331
238	i	238	100	420
218	i	217	100	422
205	i	205	100	511
186		188	75	440
180	mi	180	100	531
169		168	25	620
160	mi	160	50	622
148		148	25	640
139		138	25	553
129		129	75	644
124	i	125	125	660
119		119	75	840
117	i	117	75	753
107	i	108	75	844
104		106	50	755
100		099	30	864
096		096	30	775
093		093	40	882

j) Figures 31 et 32

Le cliché n°32 représente un diagramme monocristallin pris sur la grosse lamelle eutectique montrée à la figure n°31 et trouvée dans un espace interbasaltique. La suite des distances interréticulaires et la comparaison de la maille du réseau avec les coupes du réseau réciproque cfc indiquent qu'il s'agit d'une lamelle M₂₃C₆ orientée suivant le plan (310).

d pm.	Cr ₂₃ C ₆ carte 9.122	
	d	hkl
380	376	220
215	217	422
185	188	440
168	168	620
125	125	660
123	123	555
117	117	753
108	108,7	844
095	096	775
093	092,8	882
082	081,4	993

k) Figure 33

Ce dernier cliché représente un très gros eutectique interdendritique lamellaire pris sur un petit lingot cylindrique d'acier du lot 28 contenant 0,63% de carbone en masse. La suite des distances réticulaires a permis d'identifier les lamelles de carbure M_7C_3 . Ainsi pour $C > 0,50\%$ le carbure M_7C_3 apparaît et remplace le carbure $M_{23}C_6$ dans l'eutectique ségrégué.

1) Figure 34

Le cliché n°34 représente un des cinq diagrammes monocristallins pris sur des grosses lamelles eutectiques montrées à la figure n°33. La suite des distances interreticulaires et la comparaison de la maille du réseau avec les coupes du réseau réciproque hexagonal compact indiquent qu'il s'agit de lamelles M_7C_3 orientées suivant le plan (0001).

Nous avons trouvé :

d pm	Cr_7C_3 d	cartes 30975 et 11550 hkl
460	458	210
276	278	320
232	235	321
177	178	521
135	136	641

6 - CONCLUSIONS -

Toutes les méthodes d'identification concourent à penser que :

6,1 - POUR LES ACIERS 25-20 A TENEUR EN Si VARIABLE

Il se forme des siliciures et non des silicates. En effet les cartes ASTM de nombreux silicates de fer, nickel, chrome... ont été comparées sans succès aux clichés de diffraction de RX sur films obtenus, alors que les raies semblent en accord avec celles des siliciures de nickel.

Les poudres extraites par dissolution chimique de la matrice pour analyse quantitative contenant du Ni, Si, Cr et Fe ne peuvent donc être à notre avis qu'un mélange de :

- oxydes du type laitier $FeO-Cr_2O_3$
- siliciures de nickel

Ces derniers formeraient avec l'austénite des eutectiques intergranulaires fondant vers 1250 - 1300°C.

6,2 - POUR LES ACIERS 25-20 CONTENANT DU NIOBIUM

Les clichés de diffraction de RX sur films DEBYE-SCHERRER et ceux de microdiffraction électronique indiquent la formation de carbure de niobium NbC.

L'eutectique responsable de la très grande fissilité des soudures d'aciers 25-20 contenant du niobium serait du type (γ + NbC) fondant vers 1200-1250°C.

6,3 - POUR LES ACIERS 25-20 DONT LE RAPPORT $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,5 = \text{Cte}$

Nous n'avons pu mettre en évidence la formation de carbure de silicium SiC bien que le rapport stoechiométrique soit respecté.

Selon le taux de silicium et de carbone il se forme des carbures de chrome et des siliciures avec prédominance de l'un ou l'autre type de précipité.

6,4 - POUR LES ACIERS 25-20 A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

Nous avons décelé les carbures de chrome $M_{23}C_6$ et M_7C_3

a) au tableau n° 6 nous avons porté (en mm) les hauteurs des pics correspondant aux raies (422) du $M_{23}C_6$ et (411) du M_7C_3 .

En effet, ces hauteurs sont comparables parce que les cartes de l'index cristallographique ASTM indiquent des intensités voisines pour ces deux raies I=80 et I=70.

lot	$M_{23}C_6$ (422) h mm.	M_7C_3 (411) h mm	Somme	% $M_{23}C_6$	% M_7C_3
41	10	0	10	100	0
42	14	0	14	100	0
43	21	0	21	100	0
44	23	0	23	100	0
45	34	0	34	100	0
46	50	0	50	100	0
47	50	0	50	100	0
48	33?	8	41	80	20
49	47	26	73	64	36
28	41	130	171	24	76

Tableau 6

Les résultats sont traduits en courbe à la figure n°35

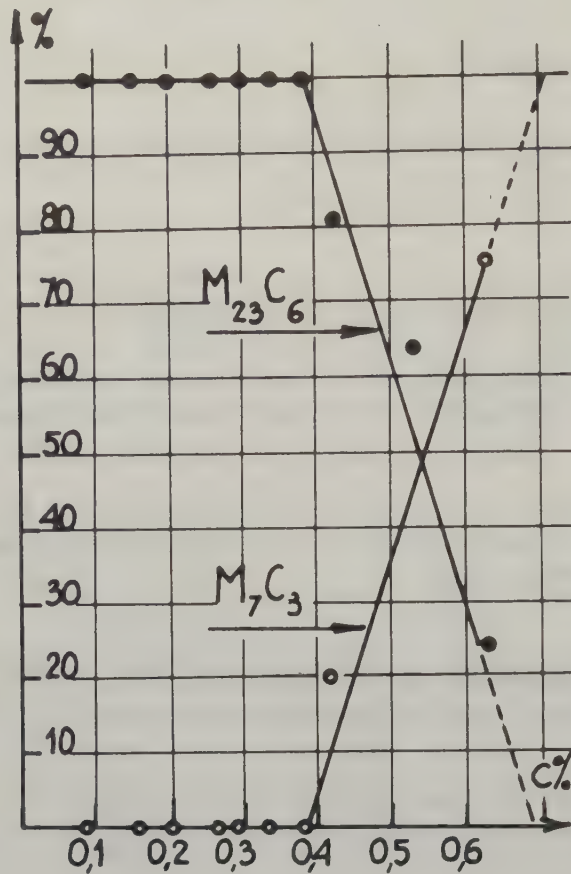


Figure n°35

Le passage du carbure $M_{23}C_6$ au carbure M_7C_3 se ferait dans nos conditions de solidification et de refroidissement vers 0,50% de carbone dans les aciers type 25% Cr-20% Ni.

b) les résultats de microdiffraction d'électrons indiquent que :

Sur les lots à faible teneur en carbone $C \leq 0,20$ nous avons extrait de nombreuses inclusions ainsi que quelques carbures penniformes situés aux joints des grains. Les inclusions ont été identifiées à un oxyde complexe de fer et de chrome du type $FeO-Cr_2O_3$. Les carbures dendritiques en forme de "fougères arborescentes" sont du $M_{23}C_6$ fréquemment orienté suivant le plan (110).

Pour les teneurs plus élevées en carbone $0,20 < C < 0,26$ les joints basaltiques se remplissent de carbures $M_{23}C_6$ sous forme de lames parallèles orientées très généralement suivant le plan (310).

Pour les teneurs élevées en carbone, à partir de $C=0,26\%$ environ, les joints interdendritiques se remplissent aussi d'eutectique de carbure $M_{23}C_6$ et d'austénite.

Enfin pour $C > 0,53\%$ où les espaces interdendritiques et interbasaltiques sont remplis d'un eutectique continu nous avons trouvé du carbure M_7C_3 .

Il y a tout lieu de penser que ce carbure est le constituant essentiel de l'eutectique bien que les diagrammes de diffraction de RX indiquent toujours simultanément la présence de carbure $M_{23}C_6$.

Remarque:

- les spectres ont montré que les résidus d'extraction contiennent, outre les carbures, une part importante d'inclusions pour les lots d'aciers à faible teneur en carbone.

c) Conclusion

Les nombreux clichés radiocristallographiques obtenus sur les précipités extraits d'aciers 25-20 à teneur croissante en carbone, quel que soit le niveau de silicium, nous permettent de dire que les eutectiques responsables de la fissuration des soudures en cours de solidification sont :

- l'eutectique $\gamma + M_{23}C_6$ si $C\% < 0,50\%$
- l'eutectique $\gamma + M_7C_3$ si $C\% > 0,50\%$

CHAPITRE IX

CONCLUSION GENERALE

En partant d'un point de vue pragmatique, celui de la sensibilité à la fissuration en cours de solidification des soudures d'aciers fortement alliés au chrome et au nickel, nous avons entrepris l'étude systématique de l'influence du carbone, silicium, niobium sur l'acier Z 10 CN 25-20.

Cette étude nous a conduit à adopter différentes techniques de recherche des causes fondamentales de la fissuration et à obtenir un certain nombre de résultats que nous devons comparer avec ceux de la littérature avant d'en déduire une conclusion générale.

1 - COMPARAISON DES RESULTATS AVEC CEUX DE LA LITTERATURE

1,1 - SENSIBILITE A LA FISSURATION A CHAUD

Au chapitre II nous avons trouvé que la teneur en silicium doit être maintenue inférieure ou au plus égale à 0,30%.

a) Ce résultat est en bon accord avec celui de CAMPBELL et THOMAS (64) qui en étudiant l'effet des éléments d'addition sur la résistance à la traction de l'acier 25-20 déposé par soudure ont déduit que pour une teneur en phosphore de 0,024% il fallait maintenir $Si\% < 0,40$.

b) Campbell et Thomas (64) concluent que des additions de carbone au métal déposé 25-20 par soudure provoquent une baisse de ductilité, et les Spécifications de la Marine Américaine recommandent une teneur en carbone inférieure à 0,20%

A la figure n°1 nous avons comparé sur un même graphe les résultats de CAMPBELL et THOMAS en traction à froid avec nos résultats d'essais CEA de fissuration pour des électrodes voisines déposant approximativement 0,50% de silicium. F exprime le pourcentage de fissuration et $\frac{1}{RA}$ est l'inverse de la stric-

tion communément appelée " reduction of area" dans les pays de langue anglaise.

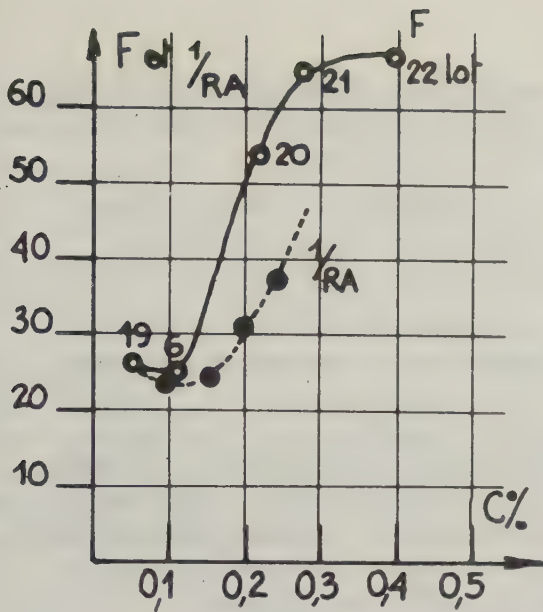


Figure n°1

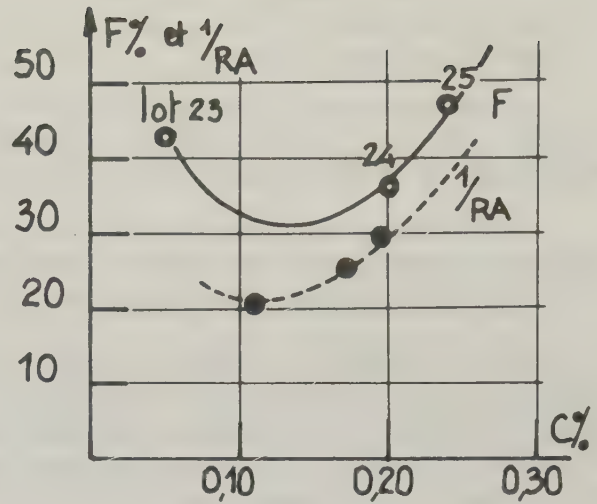


Figure n°2

c) Carpenter et Jessen (65) ont déduit de leur étude de quelques facteurs contrôlant la ductilité des métaux déposés par soudure avec des électrodes à enrobage basique que pour l'acier 25-20 les teneurs idéales en carbone doivent être comprises entre 0,12 et 0,20 %.

Des teneurs plus faibles en carbone diminuent la résistance à la rupture et la ductilité; des teneurs supérieures accroissent la résistance mais diminuent fortement la ductilité.

A la figure n°2 nous avons comparé l'indice de fissilité F obtenu sur les lots 23-24-25 à 0,90% de silicium avec l'inverse du coefficient de striction des éprouvettes de traction à froid de CARPENTER et JESSEN (à 1,08% de silicium).

d) G.E.Linnert et F.K.Bloom (66), par une étude faite au RUSTLESS LABORATORIES de l'American Rolling Mill C° indiquaient dès 1946, que pour des dépôts exécutés avec des électrodes basiques l'acier 25-20 présente un maximum d'allongement pour 0,10% de carbone environ.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature cités et concernant des essais de traction à froid sur métal déposé. La ductilité de l'acier, représentée soit par son allongement, soit par son coefficient de striction, est maximale lorsque l'indice de fissuration F des soudures est minimum.

Nous pensons que la perte de ductilité obtenue pour les teneurs élevées en carbone par les différents auteurs de la littérature est due :

- d'une part à l'accroissement de résistance mécanique obtenu par la formation de nombreux carbures de chrome qui "bloquent" l'écoulement plastique du matériau.

- mais, d'autre part, aussi à de nombreuses micro-fissures internes qui activent le phénomène de rupture au cours de la traction des éprouvettes.

Nous n'avons pas mis en évidence aussi nettement l'effet très néfaste signalé par LINNERT et BLOOM (66) des très faibles teneurs en carbone; toutefois nous avons trouvé que l'indice de fissilité s'accroît pour ces faibles teneurs ce qui est compatible avec les résultats de LINNERT et BLOOM.

Nos essais ont permis de constater un indice de fissuration F très élevé ($F = 90\%$), résultat en bon accord avec ceux de la bibliographie pour des aciers de composition voisine. En effet :

a) MEDOVAR (67) en étudiant des soudures de nuance Z8 CN 18-10 a remarqué que la tendance à la fissuration s'accroît lorsque le métal déposé contient du titane, du niobium, ou d'autres éléments carburigènes. Plus la teneur en niobium augmente et plus la fragilité à chaud du cordon de soudure commence par augmenter jusqu'à un maximum. Puis elle s'élimine complètement

b) J.C.BORLAND et R.W.YOUNGER en relatant des résultats obtenus par H.C. CAMPBELL (68) signalent aussi que l'addition de teneurs moyennes de niobium accroît la fissuration en formant des ségrégations à bas point de fusion. Pour de plus fortes teneurs, de l'ordre de 3%, la fissuration serait évitée par la formation de ferrite δ .

c) CARPENTER et JESSEN (65) indiquent que le molybdène et le niobium semblent réduire la microfissuration. Cependant ils remarquent que les dépôts d'acier 25-20 contenant 1,5 à 2% de niobium ont un allongement très faible et présentent des traces de fissuration.

H.THIELSCH rapportant les travaux de SUTTON (69) indique que le niobium favorise dans les pièces moulées la formation d'un eutectique, ou d'une phase intermétallique qui est fragile et affaiblit l'alliage. Des teneurs excessives de niobium peuvent réduire la plasticité à chaud et rendre les soudures fortement sensibles à la fissuration.

d) C.G.MUKHIN et N.Y.PALCHUK (70), dans leur étude de l'effet de plus de 3% de niobium sur les caractéristiques de l'acier austénitique 18-8 déposé par soudure indiquent que les additions de niobium réduisent la ductilité.

e) N.T.WILLIAMS et J.MYERS (71) des Central Electricity Research Laboratories ont observé des fissurations par liquation dans la zone affectée thermiquement par la soudure de tôles d'acier de nuance 16% Cr-10% Ni contenant du niobium. Ces fissures, qui peuvent se propager dans le métal déposé, seraient dues à la fusion de liquide eutectique du type carbure et nitrure de niobium de silicium et de fer.

f) R.CASTRO (72), dans une communication présentée à la Société des Ingénieurs Soudeurs le 28 septembre 1967, rappelle que le niobium ajouté aux métaux d'apport du type 18-10 améliore la résistance mécanique à température élevée des soudures, mais peut favoriser la fissuration à chaud quand sa teneur est de l'ordre de 0,8 à 2%.

1,2 - STRUCTURES MICROGRAPHIQUES

Les structures micrographiques obtenues sur les aciers 25-20 contenant des additions de carbone sont semblables à celles de D.ROZET - H.C.CAMPBELL et D.THOMAS (64) ou de MEDOVAR (73). Certaines micrographies présentent des microfissures internes aux phases ségréguées, semblables à celles présentées par J.HEUSCHKEL (74).

La micrographie présentée par G.V.SMITH (75) et présentant des vides interdendritiques est semblable aux micrographies que nous avons obtenues avec les aciers 25-20 contenant du niobium.

1,3 - DUCTILITE DYNAMIQUE A HAUTE TEMPERATURE

a) Essais de microscopie à chaud

D.M. HADDRILL- R.G.BAKER (76) et C.M. MESSENGER (77) ont souligné la grande sensibilité de l'acier 25-20 à fissurer :

- en soudage multipasses dans le métal déposé
- dans la zone du métal de base affectée thermiquement par le soudage pour les alliages de teneur en carbone voisine de 0,2 %

L'étude, à l'aide de la platine chauffante, semble prouver que ce phénomène de fissuration est dû à la fusion partielle d'un composé eutectique.

Au cours du soudage les tôles de base et les cordons sous-jacents (en soudure multipasses) sont d'abord soumis à une contrainte de compression due à la dilatation du métal lors du passage de l'arc.

Tout de suite après ce passage, le métal du bain de soudure se solidifie et se contracte, le métal affecté thermiquement se refroidit et se contracte à son tour.

Si les joints eutectiques fondus sont encore liquides à l'instant du renversement de sens des contraintes il y a fissuration le long des films eutectiques.

Nos résultats sont en bon accord avec ceux de C.MESSAGER et R.HUBERT (77) qui ont déterminé pour des aciers Z 20 et Z 40 CN 25-20 bruts de solidification une température de fusion de 1250°C pour l'agrégat eutectique intergranulaire, et de 1350°C pour le solidus de la matrice.

Par contre, ils ne signalent pas l'apparition au cours du refroidissement du réseau dendritique à faciès ramifié des "marguerites" à partir des gouttes liquides.

Nous pensons qu'il s'agit d'un réseau eutectique superficiel plan de carbures penniformes M_7C_3 (77), mais nous n'avons pu confirmer ce dernier point par extraction et micro-diffraction au microscope électronique, nos échantillons s'étant oxydés à la sortie de la platine chauffante. On sait, en effet, que les carbures s'oxydent à l'air.

b) Analyse thermique différentielle

Il y a eu, à notre connaissance, très peu de publications sur l'analyse thermique différentielle des aciers 25-20.

A.KOHN (78) de l'I.R.S.I.D. a publié une étude par analyse thermique simple de la solidification des aciers. En accord avec R.CASTRO (79) et AXEL HULTGREN (80) il pense que dans les aciers austénitiques 25-20 la solidification a lieu en phase δ métastable et que la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ n'a lieu qu'ultérieurement.

Il est possible qu'en cas de vitesse de refroidissement importante (soudures), la surfusion qui précède la cristallisation de la phase austénitique soit suffisante pour que la température du liquide devienne inférieure à la température du liquidus de la phase δ métastable située sur le prolongement du liquidus de cette phase dans le domaine γ .

Mais dans les conditions de refroidissement que nous avons utilisées avec l'analyseur thermique différentiel $v = \frac{dT}{dt} = 300^\circ\text{C/h}$ nous n'avons pu mettre en évidence de pic de transformation péritectique $\gamma \rightarrow \delta$.

La solidification a bien lieu en phase γ .

1,4 - NATURE DES PRECIPITES

A - CAS DES ACIERS A FORTE TENEUR EN SILICIUM

a) OR.CARPENTER et NC.JESSEN (65) dans leur étude de l'acier déposé 25% Cr-20% Ni tiennent pour responsable de la fissuration à chaud des soudures l'existence de films de silicates aux joints de grains. Il faut signaler que leur conclusion n'est basée que sur l'aspect de ces films en lumière polarisée au microscope métallographique.

b) BORLAND rapporte que, d'après MEDOVAR (81) les fissures seraient dues à la formation possible d'un eutectique silicium-nickel tel que l'agrégat $\text{Ni-Ni}_3\text{Si}$, mais MEDOVAR n'a pas réellement démontré l'existence de ce siliciure.

c) D'autres auteurs (82) ont trouvé, dans les aciers austénitiques au Cr-Ni contenant du niobium, l'existence du siliciure double de fer et de niobium $\text{Fe}_4\text{Nb}_5\text{Si}_3$.

La thèse des siliciures a encore d'autres défenseurs tels T.GEIGER et F.HENGERER (83) et BEATTLE et HAGEL (84) qui ont trouvé l'eutectique $\gamma + \text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ dans un acier Z 3 NGT 25.

d) En accord avec ces derniers auteurs nous défendons la thèse de l'eutectique siliciure-austénite qui explique convenablement les micrographies obtenues et la perte de ductilité à température élevée des aciers Z 10 CNS 25-20.

B - CAS DES ACIERS CONTENANT DU NIOBIUM

En étudiant des fissurations de soudure en acier inoxydable 18% Cr- 12% Ni- 1% Nb, YOUNGER - BORLAND et BAKER (85) ont suggéré que les fissures suivaient des zones fondues de films eutectiques de carbure de niobium.

Par analyse chimique et diffraction de rayons X, PUZAK et RISCHALL (86) indiquent, dans un acier de nuance voisine, que les ségrégations responsables de la fissuration à chaud sont probablement des eutectiques de carbure de niobium et de nitrures complexes de niobium, fer et manganèse.

CG.MUKHIN et NY PALCHUK (87) ont décelé par diffraction aux rayons X dans des soudures d'acier Z 10 CN 18-8 contenant des additions de niobium les phases suivantes, à l'état brut de solidification :

- eutectique $\text{Nb (C,N) + Fe}_3\text{Nb}_2$ si $\text{Nb} = 3,05\%$

- eutectique $\text{Nb (C,N) + Fe}_4\text{Nb}_5\text{Si}_3$ si $\text{Nb} = 2,5\%$

selon la teneur en niobium et en silicium des dépôts.

SIMPKINSON (88) et EMERSON (89) pensent aussi à la formation d'eutectique $\alpha + \text{Nb C}$ par action alphasène du niobium.

Nous sommes d'accord avec ces auteurs sur l'existence de carbure de niobium ou de carbonitrure Nb (C,N), mais nous n'avons pu mettre en évidence les niobures de fer et de silicium.

La fissuration des soudures serait, pensons-nous, due à des traces d'eutectique Nb (C,N) + γ aux joints des grains.

C - CAS DES ACIERS A TENEUR VARIABLE EN CARBONE

a) ROZET - CAMPBELL et THOMAS (26) ont montré que pour un métal déposé inoxydable austénitique Z 15 CN 15-35 l'addition de carbone, au-dessus de 0,30%, conduit à la formation de carbures de type eutectique.

b) Des études métallographiques de MEDOVAR (81) sur les soudures en acier inoxydable type 18-8 ont révélé la présence d'un précipité intergranulaire dans les soudures fissurées à forte teneur en carbone. Selon MEDOVAR la substance intergranulaire est ce qui reste d'un eutectique de carbures.

c) D.M. HADDRILL et R.G. BAKER (90) ont aussi remarqué des carbures penni formes dans les joints de grains d'acier 25-20 à 0,12% de carbone déposé en soudure multipasses.

Selon ces auteurs, cette morphologie, dite "Chinese Script" correspond bien à des zones brutes de dépôt et non à des parties traitées thermiquement par les cordons voisins.

C. MESSEGER, R. HUBERT, J. THUILLIER et L. BÄCKER (91) dans une étude de l'acier 25-20 brut de coulée indiquent que pour la nuance Z 40 CNS 25-20 le carbure eutectique est du M_7C_3 en totalité alors que pour la nuance Z 20 CNS 25-20 le carbure eutectique est constitué uniquement de M_{23}C_6 .

Les résultats que nous avons obtenus sont en bon accord avec ceux cités ci-dessus. Nous avons retrouvé l'aspect lédéburitique des carbures et précisé leur nature pour l'acier 25-20, à savoir :

- carbure M_{23}C_6 si $\text{C} \leq 0,5 \%$

- carbure M_7C_3 si $\text{C} > 0,5 \%$

Nous pensons que l'écart observé entre nos résultats et ceux de MESSEGER sont dûs à la différence des vitesses de refroidissement.

II - SYNTHESE DES RESULTATS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

Nous avons vu comment on peut, dans de nombreux cas, relier nos résultats concernant l'acier 25420 à ceux cités dans la littérature pour :

- des nuances austénitiques différentes
- des caractéristiques différentes de la ductilité à chaud ou de la fissuration de métal déposé par soudure

Il nous faut à présent tirer les conclusions générales des résultats expérimentaux afin :

- d'analyser les causes fondamentales de la mauvaise ductilité à haute température des dépôts de soudure de nuance 25-20 et d'en déduire un mécanisme de fissuration des soudures en cours de solidification et de refroidissement.
- de préconiser les compositions chimiques à respecter industriellement pour maintenir de bonnes caractéristiques à chaud.
- d'apporter quelques contributions à l'étude des précipités nocifs dans les soudures d'acier 25-20.

2,1 - CAUSES FONDAMENTALES DE LA PERTE DE DUCTILITE

2,11 - HYPOTHESES CONCERNANT LA THEORIE DE LA SOLIDIFICATION DES SOUDURES

Nous pensons que :

- la fissuration des dépôts en cours de solidification serait liée à la croissance basaltique des cristaux.
- on peut appliquer à la croissance basaltique les relations trouvées par TILLER pour la cristallisation uniaxe cellulaire en les affectant d'un certain coefficient K'' ($K'' > 1$, pour la ségrégation latérale).

Ces relations permettent d'évaluer l'accroissement latéral de concentration en soluté qui aboutit à la formation d'eutectiques interbasaltiques ségrégés discontinus.

- seuls les films eutectiques discontinus entre de longues basaltes sont nocifs et permettent à la fissuration de se développer. Des films eutectiques continus, solidifiant "en bloc" à une température déterminée ne permettent pas aux tensions de se transmettre.

2,12 - MECANISME DE LA FISSURATION

Dans les dépôts de soudure de nuance 25% Cr-20% Ni nous avons nettement mis en évidence, par métallographie électronique, la formation de micro-eutectiques ségrégés pour les lots à forte teneur en soluté, que ce dernier soit du silicium, du carbone ou du niobium.

Il s'agit donc là d'un phénomène général :

Les essais de traction rapide à chaud, qui simulent de manière acceptable les conditions thermiques d'un cordon de soudure, indiquent bien, concurremment avec la microscopie à haute température et l'analyse thermique différentielle que ces eutectiques fondent vers 1250-1300°C, c'est-à-dire 100 à 150°C au-dessous de la température de solidus des alliages. Cet écart peut encore être accru dans les soudures en voie de solidification par le processus d'hystérésis dû au très grand gradient thermique.

On peut ainsi expliquer :

- la mauvaise forgeabilité de certaines nuances
- leur sensibilité à la fissuration en cours de soudure.

En cours de forgeage il y a décohésion des joints de grains par liquation ce qui entraîne un criquage intercrystallin.

Au cours du refroidissement du bain liquide de soudure les cristaux de la matrice (solution solide austénite) germent et croissent en premier. Au fur et à mesure de leur développement ils rejettent du soluté dans le liquide résiduel des espaces interdendritiques et interbasaltiques jusqu'à formation d'un eutectique.

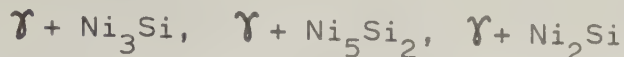
Les fissures ne se formeraient que dans les derniers instants de la solidification lorsque l'état de film liquide interbasaltique est atteint et que les contraintes de retrait localisées sur les quelques ponts solides entre les cristaux de la matrice sont très importantes.

La solidification de l'eutectique a finalement lieu. Elle ne peut guérir la fissuration que si le liquide eutectique est très abondant et peut remplir les microfissures au fur et à mesure de leur formation : c'est le phénomène de guérison liquide.

2,13 - NATURE DES EUTECTIQUES

Les techniques de diffraction de RX ou d'électrons nous ont permis de déterminer la nature des eutectiques intergranulaires responsables de ces phénomènes. Il s'agit :

- 1) - d'eutectiques de siliciures et d'austénite pour les aciers 25-20 à moyenne et forte teneur en silicium.

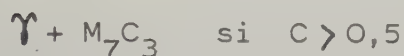
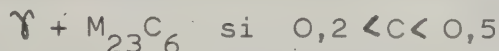


Nous rejetons la thèse de formation de silicates de fer, nickel ou manganèse, préconisée par certains auteurs, les silicates n'ont pas été trouvés en diffraction. D'autre part, cette thèse n'expliquerait pas :

- le faciès micrographique lamellaire eutectique des précipités
- la perte brutale de ductilité vers 1250-1300°C

- 2) - d'eutectiques de carbonitrures de niobium Nb (C,N) + γ pour les nuances contenant du niobium.

- 3) - d'eutectiques de carbures de chrome et d'austénite pour les nuances à moyenne et forte teneur en carbone



Ainsi tous les résultats sont en faveur de la théorie de fissuration de MEDOVAR-PELLINI dans la zone sub-solidus et non du processus de polygonisation invoqué par MOCHVAN. Nous n'avons pas décelé de joints polygonisés et pensons que cette dernière théorie s'applique plutôt à des austénites pures ou à très faible teneur en soluté.

2,2 - RESULTATS TECHNOLOGIQUES

2,21 - FISSILITE DES SOUDURES

Les essais de fissuration des cordons de soudure en fonction des teneurs en silicium, carbone, niobium, ont montré que l'accroissement de l'indice de fissilité en fonction du titre en élément d'addition suit une variation dont l'allure générale est commune aux divers éléments nocifs

- Pour les basses teneurs en soluté la fissilité est faible
- Pour les teneurs plus élevées en soluté l'indice de fissuration s'accroît régulièrement avec la concentration de l'élément
- Enfin, pour les teneurs très élevées, le taux de fissuration tend à décroître, ceci est la conséquence du phénomène de guérison liquide par les eutectiques ségrégés.

Nous avons constaté qu'il faut maintenir :

- une fraction massique en silicium inférieure à 0,30%. La maniabilité opératoire des électrodes ne permet pas de tenir une teneur en silicium trop inférieure à 0,30%. Il n'est cependant pas recommandé de dépasser cette teneur.

- un titre en carbone voisin de 0,10%. Pour des teneurs supérieures le taux de fissuration s'accroît.

L'addition de niobium, pour les teneurs étudiées (0,6 à 1,46%) est à proscrire. Il est possible que pour de très faibles teneurs la fissilité soit diminuée parce que la précipitation de carbure de niobium n'entraîne pas "ipso facto" la formation d'un eutectique austénite-carbure. Pour des teneurs très élevées, de l'ordre de 3%, la fissilité peut aussi être restreinte par l'apparition de ferrite δ ; mais ces teneurs n'ont pas été expérimentées.

2,22- EQUILIBRE ENTRE LES TENEURS EN CARBONE ET SILICIUM

Nous avons particulièrement remarqué, par des essais statistiques sur de nombreux lots d'aciers, qu'un rapport massique silicium-carbone d'environ 2,5 réduit fortement la fissuration et nous recommandons aux fabricants d'électrodes de respecter approximativement ce rapport, tout en conservant des titres respectifs en carbone et silicium suffisamment faibles.

Nous avons trouvé que l'indice de fissuration était élevé pour les aciers à forte teneur en silicium et à rapport $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,5$. Dans ces nuances il se forme abondamment deux eutectiques interdendritiques :

- l'eutectique carbure et austénite
- l'eutectique siliciure et austénite

Il importe donc aussi bien, du point de vue de la fissuration, d'avoir une faible teneur en carbone qu'une faible teneur en silicium. Le rapport $\frac{\text{Si}}{\text{C}} = 2,34$ trouvé n'aurait aucune signification chimique et cristallographique.

A la figure n° 3 ces résultats sont groupés en vue perspective du solide de fissuration " la vallée ductile et non fissile " de l'acier 25-20 est nettement mise en évidence.

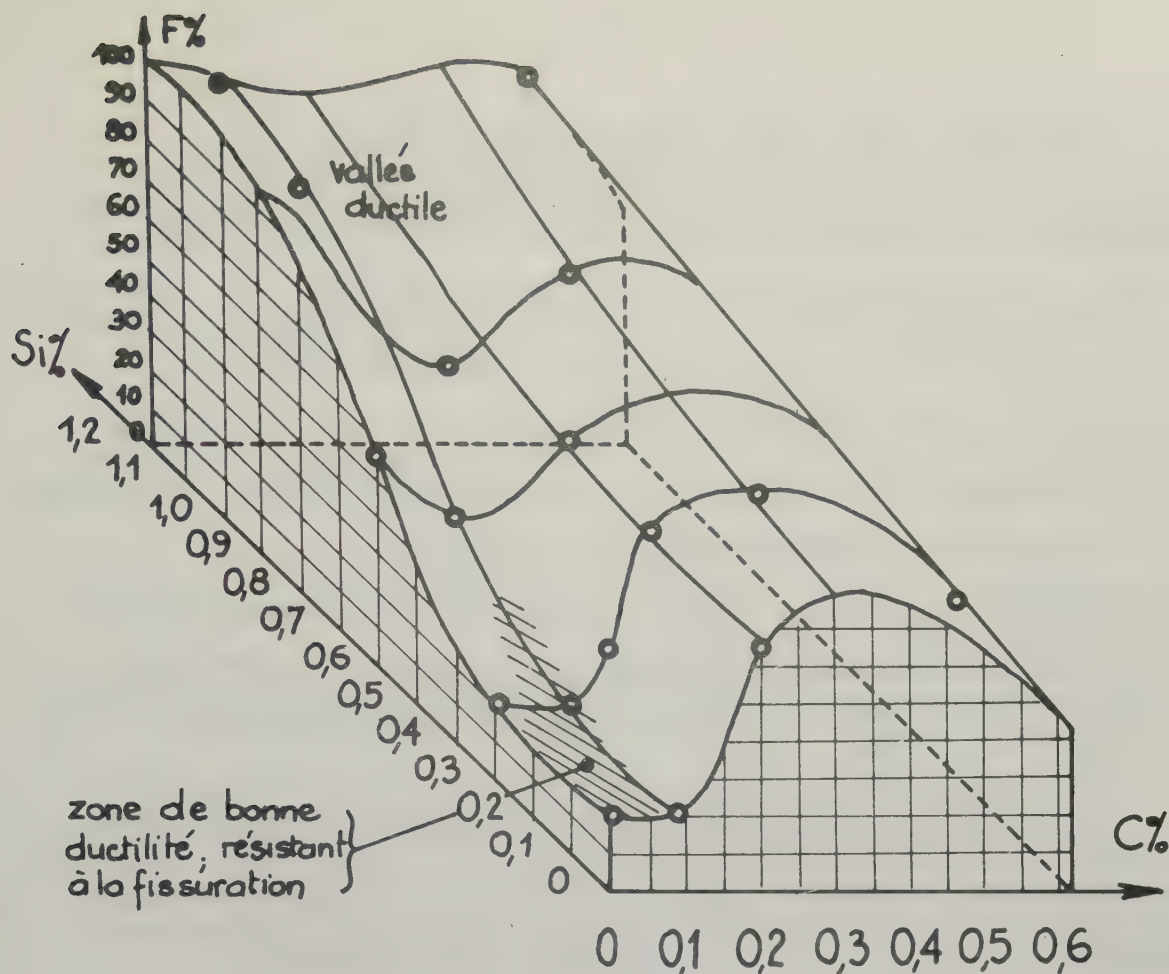


Figure n°3

2,23- FORGEABILITE DES ACIERS 25-20

Il importe à l'industrie de transformation de savoir jusqu'à quelle température on peut sans crainte forger l'acier.

Les essais de ductilité dynamique par traction rapide, à chaud, simulent une déformation à chaud et apportent une réponse à cette question.

Ils ont indiqué :

- pour les nuances contenant du silicium que la ductilité de l'acier est d'autant plus faible que la teneur en silicium s'accroît. Pour 2,35% de silicium un important intervalle de ductilité nulle signale l'existence d'un agrégat eutectique intergranulaire fondant vers 1250°C.
- pour les nuances contenant plus de 0,20% de carbone un intervalle de ductilité nulle signe de l'existence d'un eutectique fondant vers 1300°C.

La ductilité du matériau est abaissée vers 1000°C, d'autant plus que le titre en carbone est élevé, probablement par une précipitation durcissante de carbures de chrome.

- pour les nuances contenant du niobium un important intervalle de ductilité nulle qui traduit dès 1250°C la fusion d'un eutectique ségrégué aux joints des basaltes et dendrites.

Ainsi l'addition de carbone, silicium ou niobium conduit toujours à l'apparition d'un intervalle de ductilité nulle dont l'étendue est reliée à la nocivité de l'élément d'addition.

Il importe de forger l'acier à une

- température inférieure à celle pour laquelle apparaît la ductilité nulle
- température cependant supérieure à celle du "trou de ductilité" qui apparaît pour les nuances contenant du carbone.

2,24 - NUANCES PROPOSEES AUX INDUSTRIELS DE LA SOUDURE

Suite à nos travaux nous conseillons aux industriels de la soudure d'adopter pour les fils et électrodes déposant un acier réfractaire de nuance 25% Cr-20%Ni la composition chimique suivante pour les dépôts en moule AFNOR.

Cr% = 25
 Ni% = 20
 S% $\leq$ 0,010
 P% $\leq$ 0,020
 Si% $<$ 0,30
 C% $<$ 0,15
 Mn% $\geq$ 2

) reliés par la relation $Si\% \approx 2,5 C\%$

L'addition de niobium doit être évitée.

2,3 - RESULTATS SCIENTIFIQUES ANNEXES

En cours d'étude, les méthodes utilisées ont permis d'apporter quelques contributions annexes à :

- la détermination de la nature et de la morphologie des carbures de chrome dans les dépôts de soudure de nuance 25-20.
- la connaissance d'une coupe de diagramme d'équilibre des aciers 25-20
- la séparation électrolytique des carbures à potentiel contrôlé
- la détermination des courbes de polarisation des carbures de chrome dans quelques électrolytes

2,34 - COURBES DE POLARISATION DES CARBURES DE CHROME

Les courbes de polarisation des carbures purs Cr_3C_2 et Cr_{23}C_6 obtenus par synthèse ont été tracées pour les deux électrolytes précédents afin de déterminer leur seuil de potentiel, signe de leur stabilité chimique.

On a constaté que le carbure Cr_{23}C_6 pouvait être partiellement dissout dans l'électrolyte (2) qui doit donc être évité.

A notre connaissance ce travail n'avait été fait que pour la cémentite Fe_3C par KOCH et ses collaborateurs.

••

En partant d'un point de vue pragmatique, celui de la sensibilité à la fissuration en cours de solidification des soudures d'aciers fortement alliés au chrome et au nickel nous avons entrepris l'étude systématique de la nocivité du carbone, du silicium, du niobium sur l'un d'entre eux : l'acier Z 10 CN 25-20.

Nous pensons que les résultats obtenus peuvent être étendus aux nuances voisines plus alliées en chrome ou en nickel dont l'utilisation va croissant dans le domaine des hautes températures, de l'aéronautique, de l'astronautique même.

•

• •

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - A. PORTEVIN
Les phénomènes de solidification et de transformation dans les alliages. Rev. Métall. 4 n° 10 pp 915-925 Oct. 1907
- 2 - D. SEFERIAN
Métallurgie de la soudure. Dunod p. 167
- 3 - M. GEIER
Thèse de Docteur-Ingénieur -1967- Nantes
- 4 - W.A. TILLER
Physical Metallurgy. Edité par R.W. Cahn
1965 North-Holland Publishing Company- Amsterdam
- 5 - TURNBULL et FISCHER
1949 J. Chem. Phys. 17.71
- 6 - W.F. SAVAGE- C.D. LUNDIN et T.F. CHASE
Solidification of fusion welds in face centered cubic metals
Technical note : Direct observation of microstructural changes associate with fusion welding.
American Welding Journal Nov. 1968 p. 522 s à 528 s.
- 7 - HORVAY et CAHN
1961 - Acta Met 9, 695
- 8 - ALEXANDER et RHINES
1950 Trans. Amer. Inst. Min (Metall) Engrs 188, 1267
- 9 - A. KOHN et J. PHILIBERT
Contribution à l'étude de la solidification des alliages
M S R M Avril 1960-57 n°4
- 10 - TILLER - JACKSON - RUTTER - CHALMERS
1953. Acta Metall 1, 428
- 11 - R.S. BRAY - L.J. LOZANO et R.E. WILLET
Metallographic study of weld solidification in copper
Welding Journal - May 1969 - p. 181 s à 185 s.
- 12 - E. KLUBNES - C. BOUCHY- F. GOBIN
La formation de criques dans les lingots et demi produits en acier calmé - Revue de Metallurgie - Janvier 1968 - p. 45.50
- 13 - HO. OKEPOM
Calcul des déformations des pièces soudées (1955) traduit en anglais par départ. of scientific and monstrial research (1958)

- 14 - A. de SY et J.de VIDTS
Métallurgie structurale Ch.VII p.401
- 15 - J.C.BORLAND
Generalized theory of super solidus cracking in welds and castings. British weld.J-Août 1960 p.508
- 16 - BI.MEDOVAR
Study on hot cracking in chromium nickel niobium austenitic welds. Automaticeskaya Svarka 1955 vol.9 p.79-90.
- 17 - V.A. MOCHVAN
Mechanisms and causes of hot cracking in welds of single phase austenitic structure
E.O. PATON Arc Welding Institute
Compte-rendu à l'Académie des Sciences d'Ukraine SSR.
- 18 - H.THIELSCH
Alloying elements in chromium nickel stainless steels
Welding Journal Août 1950-supplément.
- 19 - F. GOBIN
Thèse de Doctorat d'Etat. Faculté des Sciences de Nantes.1959.
- 20 - WT.DE LONG
Metal Progress. Février 1960 (98)
- 21 - P.PUZAK- WR.APBLETT- W.S. PELLINI.
hot cracking of stainless steel weldments. The welding Journal 1956- vol.35- n°1
- 22 - HANSEN et ANDERKO
travaux rapportés par JC. BORLAND et R.N.YOUNGER.
Some aspects of cracking in austenitic Cr-Ni welds.
- 23 - CT.GAYLEY
Some metallurgical aspects of austenitic welds. The welding Journal -janvier 1949 -p.24
- 24 - CHALMERS -
Structural Metallurgy
- 25 - BOTCHVAR A.A. et SVIDERSKAYA Z.A.,
De la destruction des pièces coulées sous l'influence des tensions de retassure pendant la période de cristallisation en fonction de la composition de l'alliage; Izvestia OTH AH USSR n° 31 947
- 26 - D.ROZET - HC CAMPBELL - D.THOMAS
The effect of weld metal composition on the strength and ductility of 15% Cr-35% Ni welds. The welding Journal-Octobre 1948- pp.481 à 491 s

- 27 - REVUE DU NICKEL
Le soudage des aciers inoxydables austénitiques au Cr Ni.
Traduction de la section IV de l'AWS Welding Handbook
- 28 - A.MICHEL et J.BENARD
Chimie Minérale - Edit.Masson- p.556- p.122
- 29 - WILLIAMS - RIEPPEL - VOLDRICH
Litterature survey on weld metal
cracking - Summary Report Contract n° AF(33) (O38) 12 619
Août 1951
- 30 - WR.APBLETT - WS.PELLINI -
Factors wich influence weld hot cracking- Welding Journal
1954 - vol.33- n°2- pp.1830 à 1960.
- 31 - NIPPES - WF.SAVAGE -BJ.BASTIAN
An investigation of the hot ductility of high temperature
alloys - Welding Journal - Avril 1955 - pp.183 s à 196 s
- 32 - RP.SOPHER -AJ.JACOBS et PJ.RIEPPEL
Investigation of weld metal cracking in high strength steel
Welding Journal - November 1955 - pp.544 s à 552 s.
- 33 - RP.SOPHER
Effects of chemical composition on cracking resistance of
high strength steel weld metals - Welding Journal -November 1958
- 34 - HW.MISHLER- RE.MONROE et PJ.RIEPPEL
Studies of hot cracking in high - strength steel weld metals -
Welding Journal -Janvier 1961 pp. 1s à 7s.
- 35 - CS.WILLIAMS
Steel strength and ductility response to arcwelding thermal
cycles Welding Journal - Janvier 1963 pp. 1s à 8s.
- 36 - W. YENISCAVICH
A correlation of Ni-Cr-Fe alloy weld metal fissuring with
hot ductility behavior- Welding Journal - Août 1966 - p.334 s
- 37 - WARREN - F.SAVAGE - BORIS M.KRANTZ
An investigation of hot cracking in Hastelloy - Welding
research Supplement - Welding Journal 13 s- janvier 1966
- 38 - CH.KREISCHER
A critical analysis of the weld heat affected zone hot ducti-
lity test - Welding Journal -février 1963- p.49 s.
- 39 - E.F.NIPPES -H.WAWROUSEK and W.L.FLEISCHMANN
The heat affected zone in arc welded type 347 Stainless Steel
Welding Journal-avril 1955 -p.169 s.

- 40 - R.CASTRO- P.QUINTON- R.POUSSARDIN
Influence de l'oxygène sur la déformabilité à chaud des
aciers inoxydables austénitiques. Mémoires Scientifiques
de la Revue de la Métallurgie LX n°1 -1963-
- 41 - D.ADENIS et P.BLANCHARD
Fragilité et fragilisation des métaux et alliages.
Chapître III. Etude théorique de la fragilité.
- 42 - W.YENISCAVICH.
A correlation of Ni-Cr-Fe alloy weld metal fissuring with
hot ductility behavior. American Welding Journal -Août 1966
p.344 s.
- 43 - JACQUET PA. et MENCARELLI E.
Revue de la Métallurgie 1959, 56,129
- 44 - A.GUINIER et R.CASTAING
(1949). Congrès de Microscopie électronique de DELFT
compte-rendu de l'Académie des Sciences.
- 45 - R. CASTAING (1951)
Thèse du Doctorat - Faculté des Sciences PARIS
- 46 - DUNCUMB et E.COSSLETT (1956)
Revue Nature 177.1772.
- 47 - WEYL
Poggendorfs Ann.114 (1861) p.507
- 48 - LIPPERT
Anal.Chim.2. (1863) p.48
- 49 - OSMOND et WERTH
Annales des Mines 8(8) -1885 -p.5.
- 50 - P.KLINGER et W.ROCH
Beiträge zur metallkundliche Analyse
Stahleisen mb.H.Düsseldorf -1949
- 51 - W.KOCH et H.SUNDERMANN
Radex Rundsxhau 5/6 (1957) p.679-692
- 52 - W.KOCH et H. LÜDERING
Arch Eisenhüttenwesen 28 (1957) p.70
- 53 - W.KOCH
Angew.Chem.75 (1963) p.245-246.
- 54 - W.KOCH
Metallkundliche Analyse
- 55 - G.CHARLOT, Mme J.BADOZ- LAMBLING-B.TREMILLON
Les réactions électrochimiques Edit.Masson- Paris 1959.

- 56 - W.KOCH- J.RAMSAUER et M.STACKELBERG
Die elektrochemischen Vorgänge bei der elektrolytischen
Isolierung von Gefugebestandteilen der Stähle mit Wechselstrom-
Archiv für - Eisenhüttenwesen vol.25 n° 3/4 Mars/avril 1954
p.93-106
- 57 - A.BLONDEL
Etude sur la séparation des carbures des aciers alliés ou
non et des fontes sous potentiel contrôlé
Etude U 365 - Rapport final de Mai 1964, n°EO2.64 et E.20-64
Centre Technique des industries de la Fonderie.
- 58 - G.BONDY
Bulletin du Cercle d'Etude des Métaux (St Etienne)
vol.8. n°2 Juin 1960
- 59 - BACKER
Thèse - Université de Paris - 21 mars 1964-
- 60 - G.HENRY - J.PHILIBERT - J.PLATEAU et E.WEINRIB
Journal de Microscopie (octobre 1963) n°5 pp.505 à 516
- 61 - G.HENRY et J.PLATEAU
Nouvelle méthode d'empreinte métallographique non destructive
Revue du nickel n°3 -mai,juin 1963- vol.29.
- 62 - JACQUET PA. et MENCARELLI E.
Revue de Métallurgie 1959 - 56,129
- 63 - HIRSCH - HOWIL - NICHOLSON - PASHLEY et WHELAN
"Electron Microscopy of thin crystals" pp.498 à 509 appendix 5
- 64 - H.CAMPBELL et D.THOMAS
The effect of alloying elements on tensile properties of 25-20
weld metal.Welding Journal- novembre 1946 p.760 s
- 65 - CARPENTER et JESSEN
Some factors controlling the ductility of 25% Cr- 20% Ni
weld deposits.Welding Journal -décembre 1947 -p.119 s
- 66 - G.E.LINNERT et F.K.BLOOM
Discussion on the effect of alloying elements on the tensile
properties of 25-20 Weld metal. Welding Journal -février 1947
p.119 s.
- 67 - MEDOVAR
Mécanisme de la formation des criques à chaud lors de la sou-
dure de l'acier austénitique au chrome-nickel-niobium.
Institut Patton Ukraine SSR Académie des Sciences Avtomati-
cheskaya Svarka n°4 -1954.
- 68 - W.J.CAMPBELL
Steel processing 1946-n°32 -pp.431-435

- 69 - SUTTON
Trans.Am.Soc.Metals 41,1294,1949.
- 70 - C.G.MUKHIN et N.Y. PALCHUK
Niobium dans le métal déposé des soudures en acier inoxydable
Avtomaticheskaya Svarka traduit dans Automatic Welding 1957 n°2
- 71 - N.T.WILLIAMS et J.MYERS
A note on sub-surface cracking of austenitic steels during welding. British Welding Journal -juillet 1962- p.433.
- 72 - R.CASTRO
Quelques cas particuliers de la métallurgie du soudage des aciers inoxydables - soudage et techniques connexes- vol.22 n°34 -mars, avril 1968.
- 73 - BI.MEDOVAR
Study on hot cracking in chromium-nickel-niobium austenitic welds Avtomaticheskaya Svarka 1955 -vol.9- pp.79.90
- 74 - J.HEUSCHKE
Initial characteristics of chromium-nickel steel weld metals
Papier présenté au AWS National Spring Meeting. Kansas City 7 à 10 juin 1955
- 75 - G.V.SMITH
Some aspects of the metallography of stainless steel and stainless steel weldments. Welding Journal mai 1956.p: 462
- 76 - D.M.HADDRILL et R.G.BAKER
Micro cracking in austenitic weld metal
British Welding Journal - Août 1965 -p.411-419
- 77 - C.MESSAGER -R.HUBERT -J.THUILLIER et L.BACKER
Etude de l'évolution structurale au cours du maintien prolongé à haute température des aciers du type 25% Cr- 20% Ni moulés par centrifugation. Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie L XIV n°1.-1967-
- 78 - A.KOHN
Etude par analyse thermique de la solidification des aciers
MSRM LIX n°11 -1962- p.727-728.
- 79 - R.CASTRO
Sur la structure secondaire des aciers inoxydables austénitiques
Solidification en phase δ - MSRM LVIII n° 11-1961
- 80 - A.HULTGREN
J.Iron Steel Inst.70 n°11 (1929) 81-85 et 116-125
- 81 - J.C.BORLAND et R.N.YOUNGER
Some aspects of cracking in austenitic Cr-Ni Welds
BWJ - janvier 1960 - vol.7 n°1 pp.22 à 57

- 82 - Symposium on the nature occurrence and effect of sigma phase
ASTM Special Technical Publication n° 110- 1951
- 83 - T.GEIGER - F.HENGERER
Influence des microségrégations formées dans la zone de transition sur le soudage d'une tôle d'acier résistant à haute température. Revue de métallurgie -mars 1967- pp.263-269.
- 84 - BEATTLE HJ. et WC. HAGEL
Trans.A.IME J.Métals 209 - 1957-p.911-917
- 85 - YOUNGER- BORLAND - BAKER
British Welding Journal 1961 - vol.8 - pp.575-578
- 86 - PUZAK et RISCHALL
Welding Journal -1957- vol.36 - pp.57 s à 61 s
- 87 - CG.MUKHIN et N.Y. PALCHUK
Avtomaticheskaya Svarka - 1957- n°2
- 88 - SIMPKINSON
Métallurgia -1953 - vol.47 - n°1
- 89 - R.W. EMERSON et M.ARROW
Welding Journal -1951 - vol. 30- n°1
- 90 - HADDRILL et BAKER
Microcracking in austenitic weld metal 25-20
British Welding Journal - Août 1965 -pp.414-415
- 91 - C.MESSAGER- R.HUBERT - J.THUILLIER et L.BACKER
Etude de l'évolution structurale au cours du maintien prolongé à haute température des aciers du type 25% Cr- 20% Ni moulés par centrifugation Mémoires scientifiques Rev. Métall. LXIV
n° 1 - 1967

o

o

o

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier tous ceux qui nous ont aidés par leurs conseils à entreprendre et développer cette étude, et tout particulièrement :

- l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes
- Les Tréfileries et Ateliers de Commercy
- Le département Soudage de la Compagnie Electro Mécanique
- Le département ADAMEL de la Société CREUSOT-LOIRE
- LEITZ - FRANCE
- La Société Ugine - Carbone
- Le Centre de Recherches d'Unieux de la Société CREUSOT-LOIRE
- La Direction Technique des Constructions et Armes Navales (Laboratoire de Physique des Métaux du STCAN, Laboratoire de Spectrographie de l'ETCAN d'Indret).

Nous nous excusons de ne pas citer les noms des personnes et amis qui nous ont soutenus, mais ils peuvent tous croire à notre gratitude.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

LA FRAGILISATION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIKES
PAR LES RADIATIONS NEUTRONIQUES

VU

Le Directeur de Thèse

F.GOBIN

VU et APPROUVÉ

NANTES, 1e

Le Doyen de la Faculté
des Sciences

VU

Le Président de Jury

VU et PERMIS D'IMPRIMER

NANTES, 1e

Le Recteur de l'Académie
de Nantes,
Président du Conseil de
l'Université

M.SCHMITT

